

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de MASTER

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité :Génie des polymères

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLY
(2-HYDROXY- ETHYLE- ACRYLATE) (PHEA)
PAR PHOTO-POLYMERISATION.
APPLICATION A L'ELIMINATION DES
COLORANTS A PARTIR DES EAUX
CONTAMINEES.**

Présentés par :Encadrés par :

SAYAD AidaDr. BENSACIA Nabila

HADDALENE Bouchra

Dr. LERARI Djahida

Année universitaire 2018/2019



Dédicace

Avant toute dédicace, je tiens à remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je dédie le fruit de longues années d'études à tout qui me sont chers, en particulier :

A la plus chère femme au monde, ma mère que Dieu la protège, elle est toujours présente avec tout son amour, sa tendresse et ses conseils.

A mon très chère père que Dieu le protège, dont cette réussite est également grâce à sa confiance, sa patience et ses encouragements

A ma meilleure amie , Ma sœur ,Ma Moitie , Mon binôme Aida, celle qui a été toujours à mes cotés et qui a toujours cru en mes capacités même dans les moments les plus difficiles.

C'est à eux que je dois toute réussite, je souhaite que Dieu leur prête vie le plus longtemps possible.

A mes très chère sœur : Nachwa et Yasmine .

A mon très cher frère : Mohammed Mounir .

A tous mes chers amis : Naam eddine, Abd el hak , Rostom ,Lina.

A tous mes amis sans exception

A tous qui me connaissent et m'aiment

Bouchra





Dédicace

Avant toute dédicace, je tiens à remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

A ma meilleure amie , Ma sœur ,Ma Moitie , Mon Binôme Bouchra, celle qui a été toujours à mes cotés et qui a toujours cru en mes capacités même dans les moments les plus difficiles.

A mes chers parents, et surtout ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de part son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et pour toute son assistance et sa présence dans ma vie...Merci maman et que Dieu te garde et te bénisse.

A ma promotrice Mme Bensacia, qui je l'aime beaucoup, Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tout ,Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

A ma chère sœur : Ma princesse Yasmine.

A mes très chers frères :Alaa eddine, Abdelmalek, et Dhayaa.

A ma chère grande mère qui aurait tant aimée voir ce jour.

A tous mes chers amis : Souaad, Selma, Rostom, Hcene.

A mes chers cousines : Mounia et Bouchra.

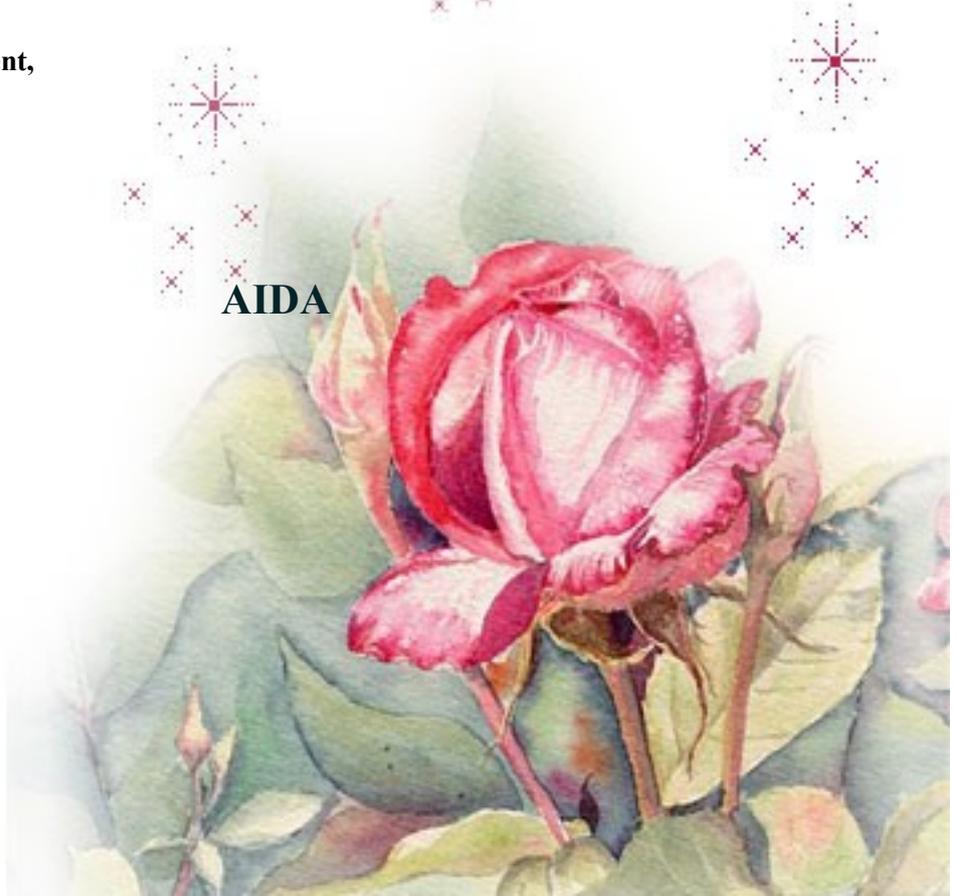
A tous ceux qui me sont chers,

A tous ceux qui m'aiment,

A tous ceux que j'aime,

Je dédie ce travail.

AIDA



INTRODUCTION

Les macromolécules sont des entités chimiques constituées par un très grand nombre d'atomes assemblés entre eux par des liaisons covalentes. Ils se caractérisent essentiellement par des grandeurs tridimensionnelles et par des masses molaires relativement élevées. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. Ces derniers sont très employés en industrie, suite à leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre ainsi qu'à leurs coûts de revient. Ils trouvent des applications dans de nombreux domaines : matériaux de large consommation ou comme matériaux de pointe remplaçant les matériaux classiques : polymères conducteurs, gels muscles artificiels...etc [1]. Les polymères sont aussi rencontrés dans les petits objets usuels tels que les appareils électroménagers, les matelas-moussesetc. Aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, les colles, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles et dans le biomédical (lentilles de contact, muscles artificiels, etc..), Ils trouvent aussi leur place dans l'agroalimentaire et le cosmétique... [2].

De manière intéressante, certains matériaux polymères présentent des propriétés de rétention remarquables qui élargissent leurs domaines d'application. On cite en particulier : les gels polymères. Ces polymères sont souvent employés dans le domaine de l'environnement en tant que matrice qui retient, absorbe ou adsorbe de petites molécules considérées comme polluants. Parmi ces molécules nous citons en particulier les molécules de principes actifs, issues de l'industrie pharmaceutique et les colorants rejetés dans les eaux de l'industrie textile. En effet, ces colorants sont utilisés dans diverses industries dans le but de colorer les produits, les objets et textiles. Par conséquent, de grandes quantités d'eaux résiduelles colorées sont produites. La présence de ces colorants dans l'eau, même à des concentrations très faibles, est hautement indésirable et la nécessité de l'élimination est indispensable [3]. De nombreux procédés de traitement ont été mis au point à des fins de décontamination, comme l'adsorption, la dégradation, la précipitation, la filtration ...etc. L'adsorption est l'un des processus efficaces qui peut être utilisé pour éliminer les colorants à partir des solutions aqueuses [4]. De ce fait, plusieurs travaux de recherche se sont orientés vers les procédés de traitement faisant appel aux matrices polymères à la place des matrices classiques telles que les argiles, les zéolithes et les oxydes.

Dans cette perspective s'inscrit les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire de fin d'étude et qui consiste, dans une première partie, à la synthèse et la caractérisation du poly (2-hydroxy éthyle acrylate), noté PHEA, à différents taux de réticulation par photo-polymérisation radicalaire. Ensuite, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'adsorption des colorants par ce dernier en étudiant l'élimination de violet méthyle (MEV) et du vert de malachite (VMA) sur le PHEA à partir des eaux contaminées.

Pour une meilleure présentation du travail réalisé, le présent manuscrit est débuté par cette présente introduction qui aborde le thème étudié et le mémoire est subdivisé en trois chapitres, comme suit :

- ✚ Le premier représente une étude bibliographique introduisant en premier lieu des généralités sur les polymères, leurs synthèses et leurs propriétés. En second lieu, des généralités sur la photo-polymérisation radicalaire et enfin un aperçu sur les colorants et leurs adsorption.
- ✚ Le second chapitre, dénommé partie expérimentale décrit les synthèses réalisées, les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation employées dans ce travail.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et à leurs interprétations et discussions.
- ✚ Enfin, nous terminons par une conclusion générale, qui regroupe l'essentiel des résultats trouvés et les perspectives envisagés.

ملخص

يتركز هذا العمل على تشكيل بولي (2-هيدروكسي إيثيل اكريليت) (PHEA) على مستويات مختلفة من التشابك بواسطة البلمرة الضوئية. قمنا بعدة تحاليل ل PHEA المتمثلة في الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ; التحليل الحراري(ATG) ; مسح المجهر الإلكتروني (MEB) و التحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA) وذلك لتحقيق معدل تضخم PHEA في الماء المقطر فوجدنا ان السعة القصوى لامتصاص PHEA تتراوح بين 4.87 ; 4.73 و 4.65 مغ / غ على PHEA₁ PHEA₂ و PHEA₃ على التوالي بالنسبة (VMA) و 4.99 ; 4.78 و 4.71 مغ/غ على PHEA₁, PHEA₂ و PHEA₃ على التوالي بالنسبة (MEV) .

الكلمات المفتاحية: بولي 2-هيدروكسي إيثيل اكريليت – إدمصاص – ميثيل بنفسجي –الملاشيت الاخضر .

Résumé

Ce travail consiste à la synthèse du poly (2-hydroxy éthyle acrylate) (PHEA) à différents taux de réticulation par photo - polymérisation radicalaire. Le PHEA synthétisé a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG) , le microscope électronique à balayage (MEB) et analyse mécanique dynamique (DMA) . Le taux de gonflement du PHEA dans l'eau distillée a été réalisé. La cinétique d'adsorption du méthyle violet (MEV) et du vert de malachite (VMA) sur le PHEA a été effectuée. Il a été trouvé que la capacité d'adsorption maximale du (VMA) est de l'ordre de 4.87, 4.73 et 4.65 mg/g sur le PHEA₁, PHEA₂ et PHEA₃ respectivement. Celle du (MEV) est de l'ordre de 4.87,4.99 et 4.71 mg/g sur le PHEA₁, PHEA₂ et PHEA₃ respectivement

Mots clés: poly (2-hydroxy éthyle acrylate)- Adsorption – le méthyle violet- vert de malachite

Abstract

This work consists of the synthesis of poly (2-hydroxy ethyl acrylate) (PHEA) at different levels of crosslinking by radical photopolymerization. The synthesized PHEA was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (ATG), scanning electron microscope (SEM) and dynamic mechanical analysis (DMA). The swelling rate of PHEA in distilled water was achieved. The adsorption kinetics of methyl violet (MEV) and malachite green (VMA) on PHEA were performed. It has been found that the maximum adsorption capacity of (VMA) is of the order of 4.87, 4.73 and 4.65 mg / g on PHEA₁, PHEA₂ and PHEA₃ respectively. That of (MEV) is of the order of 4.87,4.99 and 4.71 mg / g on PHEA₁, PHEA₂ and PHEA₃ respectively

Key words: poly (2-hydroxy ethyl acrylate) - adsorption - methyl violet - malachite green .

SOMMAIRE

RESUME

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATION

ANNEXE

INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I..Généralités sur les polymères

3

I.1. Polymères et monomères

3

I.2. Architecture des polymères

3

I.2.1. Polymères linéaire

3

I.2.2. Polymères ramifiés

4

I.2.3. Polymères réticulés

4

I.2.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés

5

I.3. Structure des polymères

5

I.3.1. Les homopolymères

5

I.3.2. Les copolymères

6

I.4. Propriétés des polymères

6

I.4.1. Propriétés thermiques

6

I.4.1.1. Les thermoplastiques

6

I.4.1.2. Les thermodurcissables

6

I.4.1.3. Les élastomères

6

I.4.2. Propriétés électriques

7

I.4.3. Propriétés mécaniques

7

I.5. Domaines d'applications des polymères

7

I.6. Méthodes de synthèse des polymères

7

I.6.1 . Polymérisation en masse

8

I.6.2. Polymérisation en solution

8

I.6.3 . Polymérisation en suspension	8
I.6.4. Polymérisation en émulsion	8
I .6.5. La polymérisation par étapes (Polycondensation)	8
I.6.6. La polymérisation en chaîne (polymérisation radicalaire)	9
I.7. Réticulation des polymères	10
I.7.1. Réseaux réticulés	10
I.8. La photo-polymérisation radicalaire	11
I.8.1. Définition	11
I.8.2. Principe de la photo-polymérisation radicalaire	11
I.8.3 Mécanismes réactionnels	12
I.8.4. Facteurs influençant la photo-polymérisation	13
I.9. Les polyacrylates	13
I.9.1. Le poly(2-hydroxy éthyl acrylate)	14
I.9.2. Domaine d'application de PHEA	14
I.10. Les colorants	15
I.10.1 Classification des colorants	15
I.10.1.1 Classification technologique	16
I.10.1.2. Classification technique	16
I.10.1.3. Classification chimique	16
I.10.2. Impact des colorants sur l'environnement	17
I.10.3. Impact des colorants sur la santé humaine	17
I.11. Traitement des rejets	18
I.12. Le vert de malachite	19
I.13. Le méthyle violet	20
I.14. Adsorption	21
I.14.1. Description du mécanisme d'adsorption	22
I.14.2. Adsorbant	22
I.14.3. Facteurs influençant l'adsorption	23

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALES

II.1. Présentation du CRAPC sis à BOU-ISMAIL	24
II.2. Introduction	25
II.3. Réactifs et solvants	25
II.4. Synthèse du poly(2-hydroxy éthyl acrylate) par photo-polymérisation	25

II.5. Etude de l'influence de taux de réticulation sur la synthèse du poly(2-hydroxy éthyl acrylate)	26
II.6. Techniques de caractérisation	27
II.6.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	28
II.6.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	28
II.6.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	29
II.6.4. ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA)	29
II.7. Etude de l'adsorption	30
II.7.1. Estimation du gonflement du PHEA	30
II.7.2. Préparation des solutions synthétiques des colorants étudiés	31
II.7.3. Protocole expérimental d'adsorption	31
II.7.4. La capacité d'adsorption	31

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	33
III.2. Synthèse du poly hydroxyethyl acrylate (PHEA) par photo-polymérisation	33
III.3. Etude de gonflement du PHEA dans une solution aqueuse	34
III.4. Caractérisation physico-chimique des différents PHEA	36
III.4.1. Identification des principaux modes de vibration du PHEA par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	36
III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	38
III.4.3. Examen du comportement thermique du PHEA par ATG	40
III.4.4. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	44
III.5. Application des différents PHEA dans l'adsorption de colorants.	44
III.5.1. Cas du vert de malachite	44
III.5.2. Cas du méthyle violet	47

CONCLUSION GENERALE	48
---------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	49
---------------	----

LISTE DES TABLEAUX

une seule page

CHAPITRE I

Tableau I.1. Propriétés thermo-physiques du PAHE	14
Tableau I.2. Principaux groupements chromophores et auxo chromes classés par intensité croissante.	14
Tableau I.3. Classification chimique des colorants	16
Tableau I.4. Propriétés chimiques du vert de malachite.	19
Tableau I.5. Caractéristiques physico-chimiques du méthyle violet.	20
Tableau I.6. Distinction entre l'adsorption physique et chimique	21

CHAPITRE II

Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques des différents réactifs.	26
Tableau II.2. les polymères synthétisés à différents taux de réticulation.	27
Tableau II.1. Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps	31

CHAPITRE III

Tableau III.1. Les différentes valeurs du taux de gonflement pour chaque étape et pour chaque polymère	36
--	----

Tableau III.2. Conditions optimales pour l'adsorption du VMA sur le PHEA	47
Tableau III.3. Conditions optimales pour l'adsorption du MEV sur le PHEA.	50

LISTE DES FIGURES

enlever le gras

Figure I.1	Polymère linéaire .	2
Figure I.2	Polymère ramifié .	3
Figure I.3	Polymère réticulé.	3
Figure I.4	Polymère semi-cristallin .	4
Figure. I.5	Les réactions de polyaddition	8
Figure I.6	Types et procédés de polymérisation	9
Figure I.7	Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de monomères bi fonctionnels et tridimensionnels	10
Figure I.8	Représentation schématique du processus de la photo-polymérisation	11
Figure I.9	Structure chimique de polyacrylate	12
Figure I.10	Structure chimique : a : le monomère AHE, b: le polymère (PAHE).	13
Figure I.11	Principaux dangers des rejets textiles	17
Figure I.12	a: Solution du vert de malachite, b: Cristaux de malachite.	18
Figure I.13	Structure chimique du vert de malachite .	18
Figure I.14	Structure chimique du méthyle violet.	19
Figure II.1	Le laboratoire de Recherche Scientifique Et Technique En Analyses Physico-chimique CRAPC .	23
Figure II.2	Illustration du moule en téflon utilisé.	26
Figure II.3	polyacrylate hydroxy éthyle (JALE 15 ,16 ,17) .	27
Figure III.1	Images des films PAHE synthétisés.	32
Figure III.2	Evolution du taux de gonflement du PAHE ₂ dans l'eau distillée en fonction du temps.	35
Figure III.3	Evolution du taux de gonflement du PAHE ₁ dans l'eau distillée en fonction du temps.	35
Figure III.4	Evolution du taux de gonflement du PAHE ₃ dans l'eau distillée en fonction du temps.	36
Figure III.5	Spectres FTIR du PHEA₂ et PHEA₃	37
Figure III.6	Images de MEB du PHEA ₁ à différents grossissements.	38
Figure III.7	Images de MEB de PHEA ₂ à différentes agrandissement .	39

Figure III.8	Images de MEB de PHEA ₃ à différentes agrandissements .	40
Figure III.9	Thermogramme ATG/DTG du PHEA₁	41
Figure III.10	Thermogramme ATG/DTG du PHEA₂	42
Figure III.11	Thermogramme ATG/DTG du PHEA₃	43
Figure III.12	Thermogrammes DMA du PAHE à différents taux en réticulant.	44
Figure III.13	Courbe d'étalonnage du vert de malachite en présence du PHEA ₁ .	45
Figure III.14	Capacité d'adsorption de VMA sur PHEA₁ en fonction de temps.	46
Figure III.15	Capacité d'adsorption de VMA sur PHEA₂ en fonction de temps.	46
Figure III.16	Capacité d'adsorption de VMA sur PHEA 3 en fonction de temps.	47
Figure III.17	Courbe d'étalonnage du méthyle violet en présence de PHEA ₁ .	48
Figure III.18	Capacité d'adsorption de MEV sur PHEA₁ en fonction de temps.	48
Figure III.19	Capacité d'adsorption de MEV sur PHEA2 en fonction de temps.	49
Figure III.20	Capacité d'adsorption de MEV sur PHEA ₃ en fonction de temps	50
Figure III.21	L'évolution des maxima de la capacité d'adsorption des différents systèmes	51

Rappels bibliographiques

I. Généralités sur les polymères

I.1. Polymères et monomères

Le terme polymère (du grec « polus » qui signifie « nombreux, plusieurs » et « mēros » qui signifie « unité, partie ») ; regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [5]).

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

I.2. Architecture des polymères

Selon Tomalia [6], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en trois grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [7].

I.2.1. Polymères linéaire

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de type Van der Waals [8]. La figure I.1 représente la structure d'un polymère linéaire.

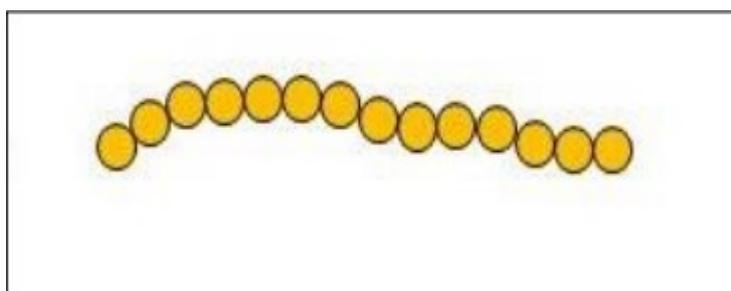


Figure I.1 : Polymère linéaire.

I.2.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [8]. La figure ci dessous représente la structure d'un polymère ramifié.

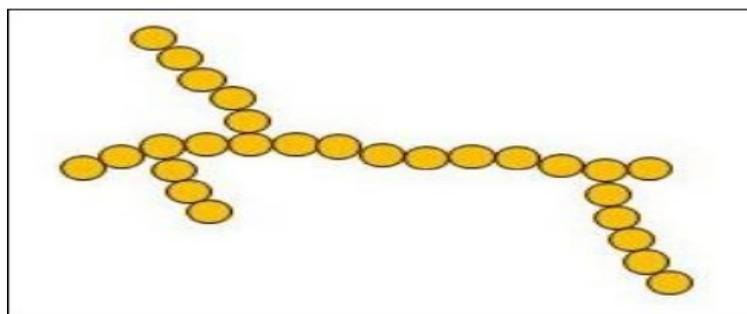


Figure I.2 : Polymère ramifié.

I.2.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [8]. La figure ci dessous représente la structure d'un polymère réticulé .

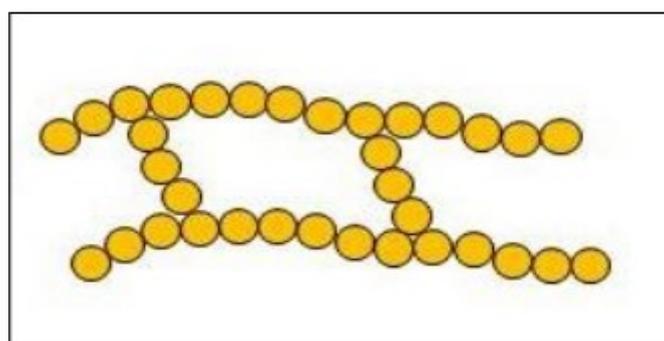


Figure I.3 : Polymère réticulé.

I.2.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observées en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [8]. La figure I.4 représente la structure d'un polymère semi cristalin .

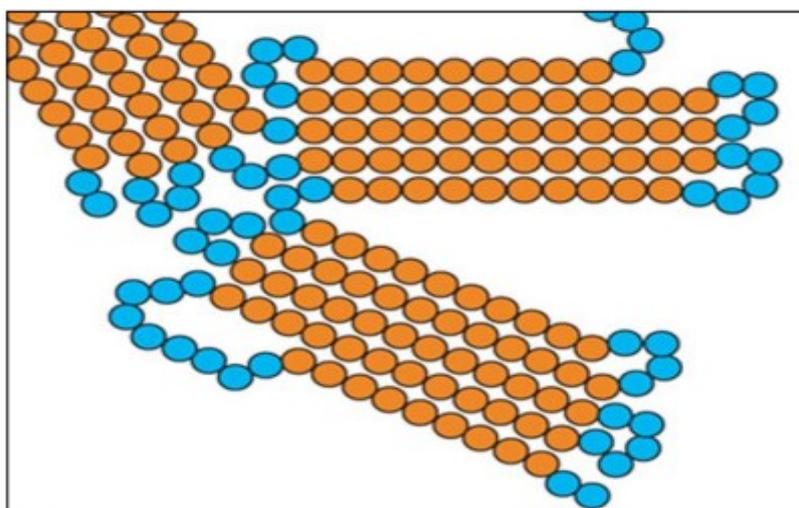


Figure I.4 : Polymère semi-cristallin.

I.3. Structure des polymères

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

I.3.1. Les homopolymères

Ils sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [9]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

I.3.2. Les copolymères

Ils sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

I.4. Propriétés des polymères

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

I.4.1. Propriétés thermiques

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermiques en trois types:

I.4.1.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [10].

I.4.1.2. Les thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [11].

I.4.1.3. Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action

d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [12].

I.4.2. Propriétés électriques

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de type de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [13].

I.4.3. Propriétés mécaniques

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [14].

I.5. Domaines d'applications des polymères

Les polymères sont à la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines, tels que : fibres textiles naturelles et synthétiques, mousses isolantes, colles, vêtements, vaisselle, emballage alimentaire (bouteille), et industrie (flacons de détergents, sachets,...) industrie chimique (tuyauteries, cuves,...) [15].

I.6. Méthodes de synthèse des polymères

I.6.1. Polymérisation en masse

Ce type de polymérisation est réalisée en ajoutant un catalyseur au monomère liquide, où deux cas peuvent se présenter :

- le polymère est soluble dans le monomère et le liquide devient de plus en plus visqueux,

- le polymère est insoluble, il se précipite et le monomère s'adsorbe sur la surface du polymère.

Cette méthode est peu employée pour la fabrication de grande quantité de polymère, on l'utilise néanmoins pour la fabrication de glaces ou de blocs de polyméthyl - méthacrylate (ce corps est soluble dans le monomère).

I.6.2. Polymérisation en solution

Le monomère est en solution dans une grande quantité de solvant, qu'il faut ensuite évaporer, cette méthode est peu employée.

I.6.3. Polymérisation en suspension

Le monomère catalysé est dispersé dans une solution aqueuse par agitation énergique, se fragmente en sphères ; contrairement à la première méthode. La chaleur de la réaction peut-être aisément évacuée. Les stabilisateurs de suspension (talc, alumine, bentonite) sont ajoutés pour empêcher l'agglomération des particules. Le lavage des perles permet l'élimination des impuretés pour obtenir des produits purs [16].

I.6.4. Polymérisation en émulsion

L'utilisation d'agent émulsifiant (savons, acides gras sulfonés) conduit à une émulsion de particules plus petites que dans le cas précédent. La polymérisation s'effectue à l'aide d'un catalyseur soluble dans l'eau. Ce procédé favorise l'obtention de produits de masses moléculaires plus grandes, mais l'inconvénient majeur est l'élimination très difficile des agents émulsifiants.

I.6.5. La polymérisation par étapes (Polycondensation)

La polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réactions par étapes, entre les fonctions chimiques réactives portée par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère, ...). La formation de macromolécules résulte de réactions successives entre deux fonctions chimiques (X, Y...) portées par des molécules comportant au moins deux fonctions chimiques. Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence de catalyseur ; elles s'arrêtent lorsque l'on refroidit le milieu actif où lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique. Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme H₂O, un alcool ou HCl..., sont

appelées réactions de polycondensation. Les réactions où les monomères réagissent sans élimination de molécules, sont appelées réactions de polyaddition [16]. La figure I.5 représente les réactions de polyaddition

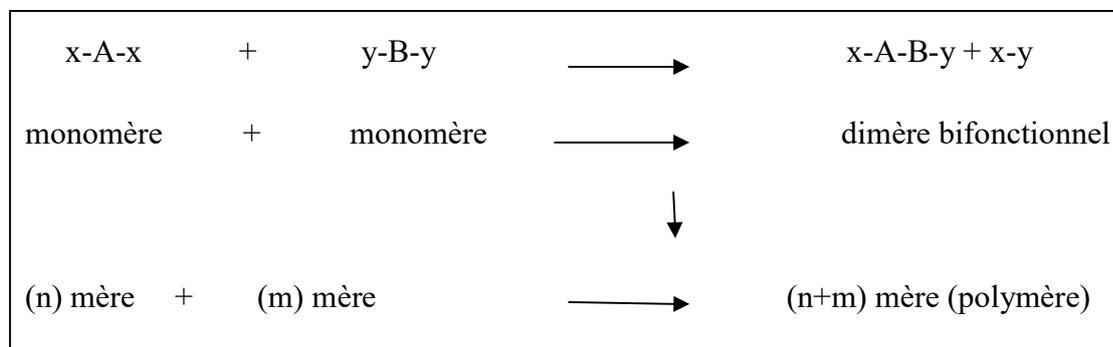


Figure I.5. Les réactions de polyaddition.

I.6.6. La polymérisation en chaîne (polymérisation radicalaire)

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Elle se déroule en trois étapes:

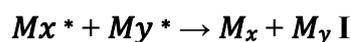
- **Amorçage (ou initiation) :** Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques.



- **Propagation :** La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante.



- **Terminaison :** Les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes[17].



Ces différentes méthodes sont regroupées par le schéma illustré par la figure I.6

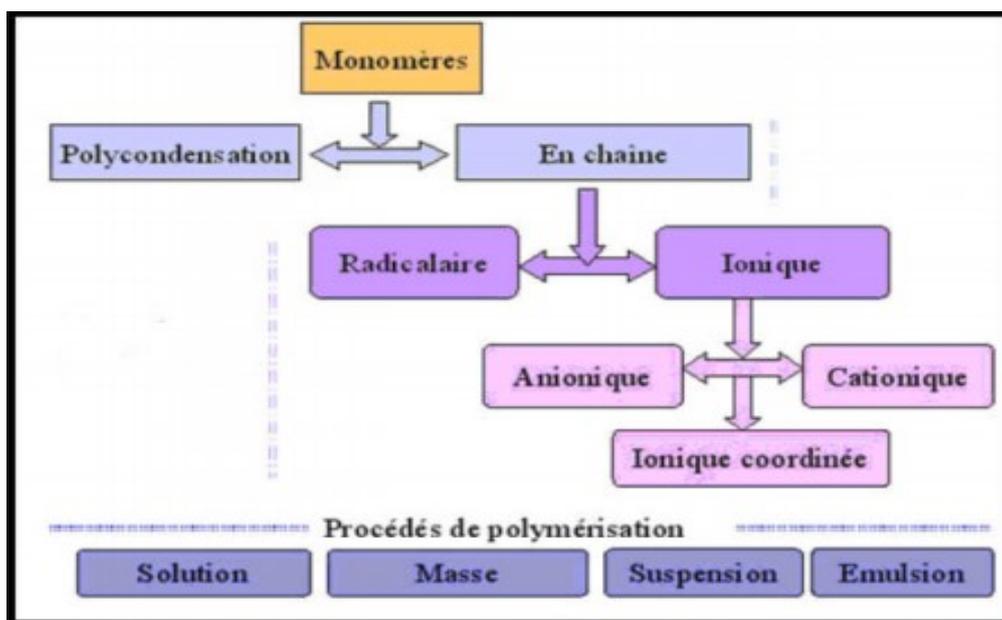


Figure I.6 : Types et procédés de polymérisation [16] .

I.7. Réticulation des polymères

I.7.1. Réseaux réticulés

Réseau, terme le plus souvent utilisé par les physiciens pour désigner la structure tridimensionnelle. Un réseau réticulé est constitué de sous-chaîne, ces sous-chaînes sont unies entre elles par des nœuds. Au moins trois sous-chaînes aboutissent à un nœud, le nombre de sous-chaînes par nœud est appelé fonctionnalité du nœud, donc la condition pour qu'un réseau tridimensionnel se forme est qu'une partie au moins de ces molécules aient une fonctionnalité strictement supérieure à 2, donc un mélange de monomères bifonctionnels et de monomères trifonctionnels conduit à un réseau tridimensionnel [1]. La figure ci dessous montre la formation d'un réseau tridimensionnel à partir de monomères bi fonctionnels et tridimensionnels.

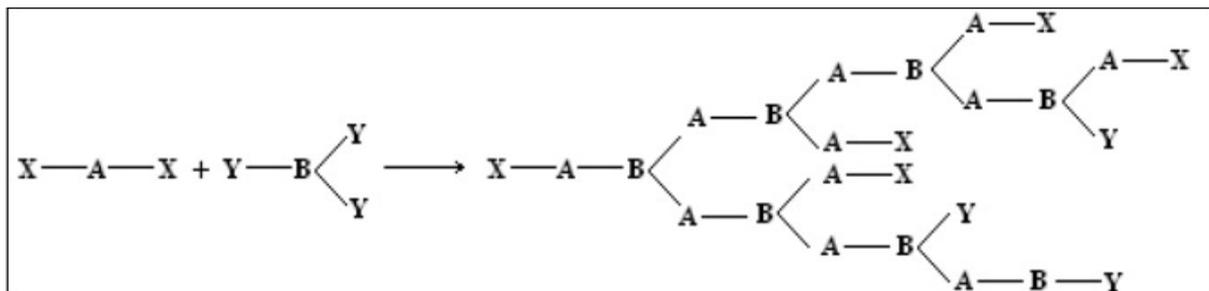


Figure I.7 : Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de monomères bi fonctionnels et tridimensionnels [1].

La réticulation est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial, par exemple l'insolubilité dans les solvants et passage, pour une résine thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide. La réticulation est l'aboutissement de la polymérisation et représente un processus irréversible [18].

I.8. La photo-polymérisation radicalaire

I.8.1. Définition

Le traitement par irradiation sous UV est devenu une technologie très répandue qui a trouvé plusieurs applications industrielles grâce à ses nombreux avantages [19]. Pour un procédé de séchage sous UV, une formulation est essentiellement constituée des deux composés chimiques de base suivants :

- une résine macromoléculaire portant une ou plusieurs fonctions réactives qui, en polymérisant, donne naissance à un réseau polymère tridimensionnel.
- un photoamorceur qui, sous l'action du rayonnement UV,

génère des centres actifs vis-à-vis du groupement fonctionnel de la résine.

I.8.2. Principe de la photo-polymérisation radicalaire

La photopolymérisation démarre suite à l'irradiation d'une formulation contenant un système photoamorceur mélangé à des monomères ou oligomères. Il en résulte la formation d'un polymère. L'ensemble du processus peut être représenté schématiquement comme dans la Figure I.8.

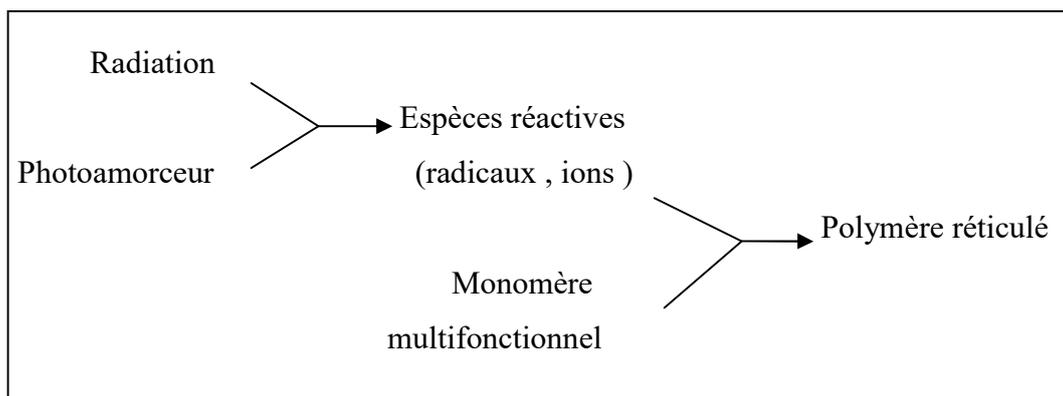
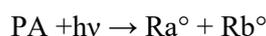


Figure I.8: Représentation schématique du processus de la photo-polymérisation [19].

I.8.3. Mécanismes réactionnels

Sous l'action des UV, le photo-amorceur (PA) va se décomposer pour former deux radicaux libres (Ra° et Rb°).



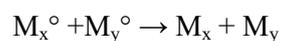
L'un des radicaux (le plus réactif) va s'associer avec une molécule de monomère par rupture d'un double liaison, et générer un nouveau radical. Celui-ci s'ajoute à une nouvelle molécule de monomère (M) pour donner lieu à un radical plus grand (M_1°), et ainsi de suite. Il s'agit de l'étape de propagation:



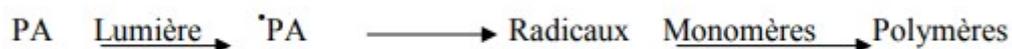
La terminaison, c'est-à-dire l'arrêt de la croissance de la chaîne de polymère, s'effectue soit par dismutation, soit par recombinaison (neutralisation de deux radicaux par formation d'une liaison covalente) :



Soit par disproportion c'est-à-dire transfert d'un proton et création d'une double liaison :



Les grandes étapes [20] d'une réaction de photo-polymérisation peuvent être schématisées comme suit :



I.8.4. Facteurs influençant la photo-polymérisation

La composition de la solution réactive initiale (la nature du photo-amorceur, le milieu réactionnel,...) influe directement sur la polymérisation [21].

- Le photo-amorceur doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée .[22].
- Le milieu réactionnel doit être inerte à cause de la forte réactivité de l'oxygène présente dans l'air vis-à-vis des radicaux libres ($R\bullet$),
- L'oxygène réagit avec les radicaux engendrés par le photo-initiateur pour produire des espèces péroxydiques (RO_2^*) et des hydro-péroxydes (RO_2H), qui ne servent pas à la polymérisation [23].

I.9. Les polyacrylates

Les acrylates [24] sont des polymères de la famille des vinylyes, Ils sont composés de monomères acrylates . Ces derniers sont des esters qui contiennent des groupements vinyliques. Les acrylates font partie d'une grande famille de composés et peuvent se lier à différents composés ou à d'autres acrylates pour former des polymères ayant différentes propriétés telles que: la viscosité, la dureté , rétention mécanique..... etc. Leurs structures chimiques sont illustrées sur la figure I.9.

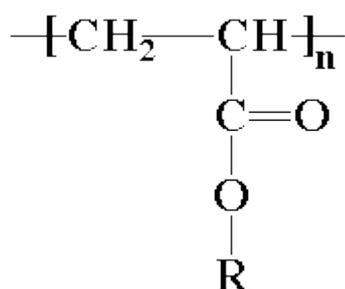


Figure I.9: Structure chimique de polyacrylate.

I.9.1. Le poly(2-hydroxy éthyl acrylate)

Acrylate 2-hydroxyéthyle est un monomère actif qui peut réagir par polymérisation radicalaire afin de donner poly (Acrylate 2-hydroxyéthyle) (PAHE). L'acrylate hydroxyéthyle est un liquide clair et incolore à l'odeur légèrement piquante. Il est facilement miscible à l'eau et à une large gamme de solvants organiques courants. Il appartient à un groupe de produits chimiques appelés composés organiques volatils. Le HEA, est un éthylène substitué de manière asymétrique[25]. La figure I.10 représente la structure du monomère et de polymère respectivement.

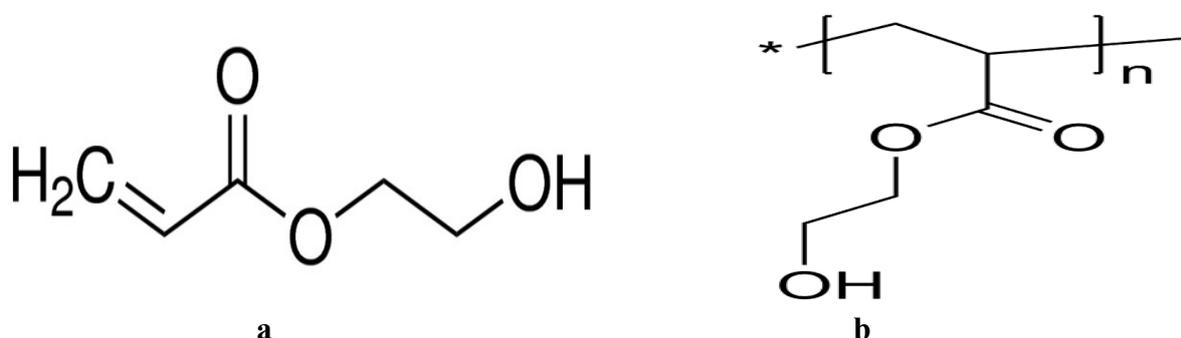


Figure I.10: Structure chimique : a : le monomère HEA, b: le polymère (PHEA).

I.9.2. Domaine d'application de PHEA

Le poly (2-hydroxy éthyl acrylate), est utilisé comme gels polymères hydrophiles qui ont été étudiés en raison de leur grande importance pour les applications agricoles ou biomédicales. Le domaine biomédical est favorisé en raison de la biocompatibilité, qui repose sur la possibilité d'un échange entre l'eau de l'hydrogel et les fluides corporels. Les hydrogels sont des réseaux de polymères qui absorbent et retiennent l'eau sans se dissoudre [26].

Les propriétés thermo-physiques du poly (2-hydroxy éthyl acrylate) (PHEA) sont illustrés par le tableau I.1.

Tableau I.1. Propriétés thermo-physiques du PHEA [27].

Propriétés	La valeur
Volume molaire V_m	88.4 mL mol ⁻¹
Densité ρ	1.31 g mL ⁻¹
Température de transition vitreuse T_g	271 K
Capacité thermique molaire C_p	221 J (mol K) ⁻¹
Indice de réfraction n	1.51
Poids moléculaire de l'unité de répétition	116.12 g mol ⁻¹
Van-der-Waals Volume	58.8 mL mol ⁻¹

I.10. Les colorants

Un colorant est une molécule utilisée en solution aqueuse qui peut colorer une substance ou un ensemble de substance de manière stable et durable. Cette propriété est due à la présence de plusieurs groupements chimiques dans la molécule qui lui confère la couleur dit chromophore associé à d'autres groupements chimiques permettant l'absorption d'une partie de la lumière visible dit auxochrome [28]. Le tableau I.2. regroupe les principaux groupements chromophores et auxochromes.

Tableau I.2: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

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

I.10.1. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.10.1.1. Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification englobe trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application;
- La couleur;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index ".

I.10.1.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [29]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse ils sont donc, soit des colorants naturels, soit synthétiques.

I.10.1.3. Classification chimique

Le classement selon la structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I-2). Selon la classification chimique, les principaux groupes sont regroupés dans le Tableau I-3.

Tableau I.3: Classification chimique des colorants.

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel AZO ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants. [30,31].
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Forme générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [32].
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donateurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).

I.10.2.Impact des colorants sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants de synthèse sont polluantes car ils génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique sont considérés comme des constituants toxiques. Ils présentent un très grand danger sur la flore et la faune par les rejets générés par les différentes industries [33 ,34]

I.10.3.Impact des colorants sur la santé humaine

Les impacts dangereux [35] sur la santé et les écosystèmes sont dus à certaines capacités de ces colorants à :

- Etre Génotoxiques ,
- Entraîner des cancers de la thyroïde ,
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales,
- Contenir des substances cancérigènes,
- Avoir des actions sur le système nerveux central.

I.11. Traitement des rejets

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus au moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surface à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent un traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage ...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles. La figure ci dessous illustre les principaux dangers des rejets textiles.

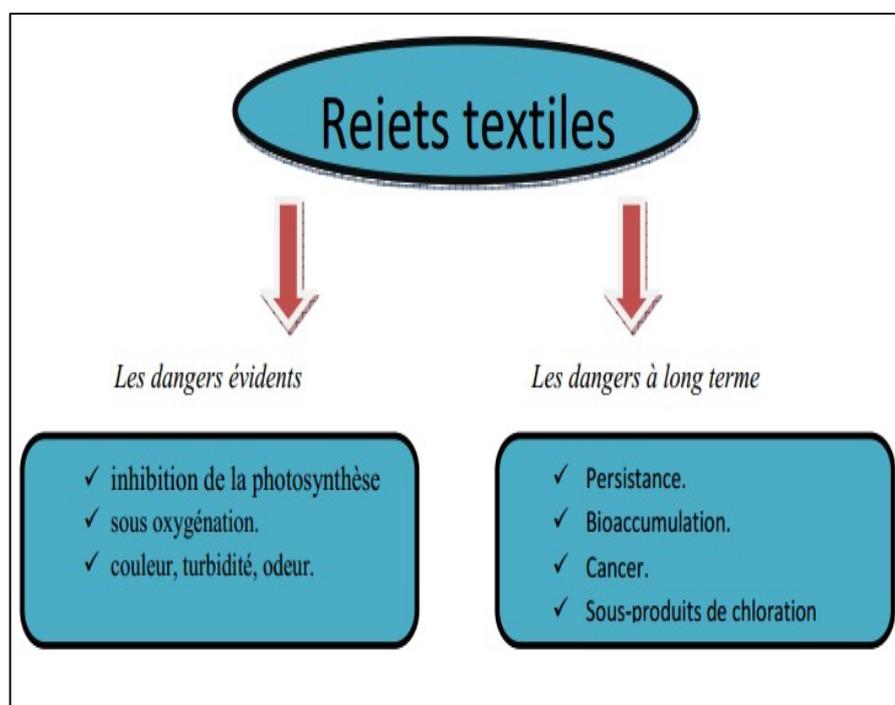


Figure I.11. Principaux dangers des rejets textiles [36].

I.12. Le vert de malachite

Le vert malachite [37] est un colorant organique de synthèse, toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert de la teinte de ses solutions illustrée par la figure I.11 (a), la couleur ressemble à celle de la malachite (carbonate de cuivre basique) qui est considéré comme un minéral qui fut broyé dès l'antiquité pour préparer des pigments et qui lui a donc donné son nom (figure I.11(b)).



(a)



(b)

Figure I.12 a: Solution du vert de malachite, **b:** Cristaux de malachite.

Le vert de malachite se présente sous forme des cristaux verts et inodores et la solution prend une teinte bleu-vert. Sa formule semi-développée est donnée ci-dessous par la figure suivante:

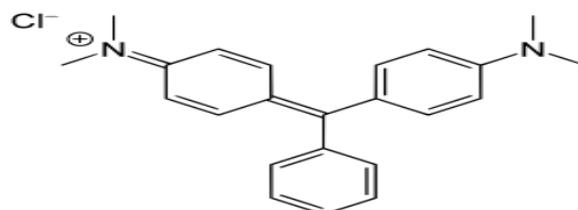


Figure I.13: Structure chimique du vert de malachite.

Une caractéristique intéressante du vert de malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (il possède deux zones de virages, une dans le milieu très acide et l'autre dans le milieu très basique) [37]. Aussi, il a été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le

traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment) et aussi en aquariophilie [38]. Les propriétés chimiques du vert de malachite sont regroupé dans le tableau ci dessous.

Tableau I-4 : Propriétés chimiques du vert de malachite.

Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire	364,911 g.mol ⁻¹

I.13. Le méthyle violet :

Le méthyle violet (MEV) est un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanés, est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. Ce colorant est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression [39]. Il est utilisé aussi comme indicateurs de pH (jaune à violet avec la transition à un pH = 1,6) [40]. Le MEV a de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple E127 (érythrosine).

La structure chimique de MEV est représentée par la figure I.15 et ses principales caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau I.5.

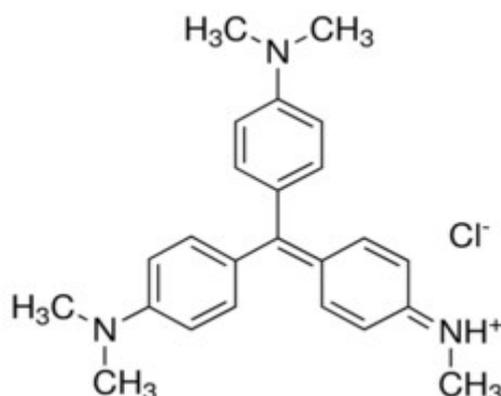


Figure I.14: Structure chimique du méthyle violet.

Tableau I-5 : Caractéristiques physico-chimiques du méthyle violet.

Formule brute C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl	Propriétés physiques
Apparence : cristaux verts foncés	Masse molaire : 394 g/ mol. Solubilité : eau, éthanol

I.14. Adsorption

L'adsorption à l'interface entre soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans les effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [41]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [42]. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la physi-sorption et la chimi-sorption à savoir:

- **Physi-sorption**

L'adsorption physique ou l'adsorption de Van Der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules de solide et celle de la substance adsorbée. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison de ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en générale tous les espèces en quantité plus au moins grands. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant [42].

- **Chimi-sorption**

L'adsorption chimique ou l'adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par transfère d'électron entre le solide et l'adsorbat. Il ya alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et mis en jeu une enthalpie de transformation élevée. Le tableau ci dessous renferme les distinctions majeurs entre les deux typés d'adsorption.

Tableau I.6: Distinction entre l'adsorption physique et chimique [43].

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Liaisons	Physiques : Van Der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide et réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Couches Formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Température	Relativement basse	Plus élevée

I.14.1. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, celui-ci retient les atomes superficiels du solide et se concentre à la surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- Diffusion externe : elle correspond du transfert de soluté au sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elles dépendent du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

I.14.2. Adsorbant

Les adsorbants sont en partie liés à leur structure très développée et à leur grande surface spécifique. Les adsorbants les plus utilisés dans divers traitements doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber les substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.

I.14.3.Facteurs influençant l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

La nature de l'adsorbant [44]

- Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouve à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendres.

La nature de l'adsorbat

- Sa masse moléculaire;
- Sa polarité ;
- Sa solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupement fonctionnels (acide ou basique).

Les conditions opératoires [44,45]

- La concentration en adsorbant et en adsorbat;
- La température de la solution;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La vitesse d'agitation.

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Présentation du CRAPC sis à BOU-ISMAIL

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de la division Chimie des Matériaux (DCM) du Centre de Recherche Scientifique Et Technique En Analyses Physico-chimique (CRAPC) Bou-Ismaïl, (Tipaza). La figure ci-dessous illustre le laboratoire DCM du centre. Ces principaux axes de recherche sont:

- Chimie des matériaux organique et inorganique,
- Plantes aromatique et médicinales,
- Agroalimentaires (corps gras et anti oxydants),
- Pollution atmosphérique,
- Catalyse et photo catalyse hétérogène,
- Electrochimie.



(a)



(b)

Figure II.1 : Images du Centre de Recherche Scientifique Et Technique En Analyses Physico-chimique CRAPC .

II.2 .Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes expérimentales adoptées pour la photopolymérisation du monomère Hydroxy éthyl acrylate. Nous décrivons, ensuite le protocole suivi pour la réalisation des expériences relatives à l'étude de l'adsorption, à l'échelle laboratoire, du vert de malachite et du méthyle violet sur le poly(2-hydroxy éthyl acrylate).

Enfin, nous illustrons les différentes techniques mis à profit pour la caractérisation de la matrice synthétisée. Nous citons : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravétrie (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse mécanique dynamique (AMD) ainsi que la technique qui nous a servi pour l'étude de l'adsorption ; à savoir la spectroscopie ultra-violet (UV).

II. 3. Réactifs et solvants

Le monomère Hydroxy éthyl acrylate (HEA) a été fourni par Aldrich de pureté de 98%, il a été utilisé sans purification préalable. Le photo-amorceur (Darocur), le réticulant 1,6-Hexandiol diacrylate (HDDA), les colorants: méthyle violet (MEV) et le vert de malachite (VMA) ont été fournis par Aldrich et ils ont été utilisés sans purification préalable. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques des différents réactifs sont résumés dans le tableau II.1

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques des différents réactifs

Réactifs	Formules chimiques	Propriétés physico-chimiques
Hydroxy éthyl acrylate (HEA)	$C_5H_8O_3$	Liquide miscible dans l'eau T d'ébullition : 191°C
Darocur	$C_6H_5COC(CH_3)_2OH$	Poids moléculaire : 164.20g/mol
1,6- Hexandiol diacrylate (HDDA)	$[H_2C=CHCO_2(CH_2)_3-]_2$	Poids moléculaire : 226.27 g/mol
méthyle violet (MEV)	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	poids moléculaire : 393.9522 g/mol
vert de malachite (VMA)	$C_{52}H_{56}N_4O_{12}$	poids moléculaire : 929 g/mol

II.4. Synthèse du poly(2-hydroxy éthyl acrylate) par photo-polymérisation

La polymérisation du HEA a été réalisée par voie photo-chimique, en utilisant le darocur comme photo-amorceur et le HDDA comme réticulant. Des quantités appropriées de ces réactifs ont été mélangés dans un bécher (Tableau II.2) . La solution a été mise sous agitation pendant 15 min, puis versée dans un moule en téflon représenté par la figure II.2. Ce dernier a été placé sous une irradiation UV, pendant 40 min, ensuite la réaction a été arrêtée en éteignant la lumière. Des films polymères ont été récupérés.



Figure II.2: Illustration du moule en téflon utilisé.

II.5. Etude de l'influence de taux de réticulation sur la synthèse du poly(2-hydroxy éthyl acrylate)

Afin de mettre en évidence l'influence du taux de réticulation sur les propriétés d'adsorption du poly(2-hydroxy éthyl acrylate) (PHEA) la synthèse de ce dernier a été réalisée en faisant varier le taux du réticulant HDDA à 3% ,5% et 7% en poids. Le taux de l'amorceur darocur étant fixée à 2% en poids, car c'est le pourcentage optimal pour l'obtention d'un polymère avec de bonnes propriétés. Le tableau II.2 résume les conditions opératoires utilisées.

Tableau II.2 : les polymères synthétisés à différents taux de réticulation

Polymère	Le photo-amorceur (% en poids)	Le réticulant (% en poids)	Conditions opératoires
PHEA 1	2 %	3 %	Temps de polymérisation : 40 min
PHEA 2	2 %	5 %	Température : ambiante
PHEA 3	2 %	7 %	Radiation UV

La figure ci-dessous illustre les différents films polymères synthétisés.

**Figure II.3: Images des différents films poly(2-hydroxy éthyl acrylate) synthétisés**

II.6. Techniques de caractérisation

Après la réaction de synthèse du poly(2-hydroxy éthyl acrylate) (PHEA) par Photo-polymérisation, une caractérisation a été effectuée en utilisant des techniques très précieuses à savoir : la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravétrie (ATG), microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse mécanique dynamique (AMD). Cette caractérisation a été faite dans le but de la détermination de la structure et la morphologie du polymère synthétisé.

II.6.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge est l'un des outils spectroscopiques utilisés dans la caractérisation des molécules comme les liaisons entre atomes et leur mode de vibration [46]. Elle permet aussi de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ainsi qu'elle est nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux, son principe de fonctionnement est comme suit: l'échantillon absorbe le rayonnement infrarouge que le spectromètre a envoyé puis il calcule la longueur d'onde que le matériau a absorbé et son intensité. On utilise l'infrarouge pour la caractérisation des produits de départ et pour suivre aussi la cinétique de polymérisation.

L'analyse FTIR effectuée dans le cas de ce mémoire est réalisée à l'aide d'un Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de marque α ALPHA-P.

II.6.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique [47] est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc). Souvent, les ATG sont couplées à une mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Un thermocouple est alors situé en dessous du creuset de référence et de mesure. Ce couplage permet de savoir si les pertes de masses sont associées à des phénomènes exothermiques, endothermiques ou athermiques.

L'ATG peut être couplée à un système Wetsys, qui est un générateur d'humidité pour le gaz de balayage. Enfin, l'ATG peut être couplée à un chromatographe à phase gazeuse (GC) et/ou un spectromètre de masse (MS). Ce type de couplage sert à identifier les composés qui ont été entraînés dans le gaz porteur au cours de l'expérience. L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide.

L'analyse ATG effectuée dans le cas de ce mémoire est réalisée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique de marque TA Instrument Q600.

II.6.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) [48] est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le microscope électronique à balayage est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief. Il utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage).

L'analyse MEB effectuée dans le cas de ce mémoire est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque QUANTA 250

II.6.4. ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

L'analyse mécanique dynamique [49] est une technique de grande précision pour mesurer les propriétés viscoélastiques des matériaux. Elle consiste à appliquer une déformation sinusoïdale à un échantillon et mesurer la force résultante transmise par ce dernier à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique. Cet instrument très polyvalent permet la réalisation d'analyses automatisées en appliquant à un échantillon une excitation dynamique contrôlée en fréquence et en amplitude dans des conditions définies par l'opérateur. Le visco-analyseur est un outil d'analyse mécanique dynamique permettant d'appréhender le comportement viscoélastique des polymères dans une gamme de température relativement large.

L'analyse DMA effectuée dans le cas de ce mémoire est réalisée à l'aide d'un viscoanalyseur de marque TA Instrument Q 200.

II.6.5. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Cette analyse est basée sur l'étude du changement d'adsorption de la lumière par l'échantillon en fonction de la variation de la concentration de la solution.

L'absorption de la lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm conduit à une transition d'une orbitale de liaison à une autre [50].

Cette technique est employée en utilisant la loi de Beer-Lambert [51] qui indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon selon la loi suivante :

$$A_{\lambda} = -\log I / I_0 = \epsilon_{\lambda} . l . C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau immergeant de la solution.

A_{λ} : est l'absorbance ou la densité optique à une longueur d'onde λ .

ϵ_{λ} : est le coefficient d'extinction molaire (en $l.mol^{-1} cm^{-1}$).

l : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée (épaisseur de la cuve) (cm).

C : est la concentration molaire de la solution à analyser (en mol/ L).

Les analyses UV effectuées dans le cas de ce mémoire sont réalisées à l'aide d'un appareil de marque CARY 50 Scan

II.7. Etude de l'adsorption

II.7.1. Estimation du gonflement du PHEA

Dans l'objectif de définir le temps nécessaire à adopter pour les tests d'adsorption des colorants, nous avons jugé nécessaire d'examiner le gonflement (rétention) des molécules d'eau par le PHEA, en absence du colorant. Pour ce faire, nous avons immergé 0.3 g du polymère dans 10 mL d'eau distillée et nous avons suivi l'évolution de sa masse en fonction du temps. Nous avons procédé comme suit: A chaque instant ($t= 5min$), le polymère est retiré délicatement du bûcher, essuyé à l'aide d'un papier adsorbant, puis pesée en utilisant une balance de précision. L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement [52].

Ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial :

$$\tau = ((Mt - M_0) / (M_0)) * 100$$

τ : Taux de gonflement (%);

M_t : la masse du réseau gonflé à l' instant t (g);

M_0 : la masse du réseau à l'état initial «l'état sec » (g).

II.7.2. Préparation des solutions synthétiques des colorants étudiés

Une quantité appropriée du colorant (VMA ou MEV) a été dissoute de l'eau distillée, afin d'avoir une concentration de 10 mg/L, puis mise sous agitation pendant 5 min pour homogénéisation.

II.7.3. Protocole expérimental d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés à une température avoisinant les 25°C. Une masse de 0.1 g de PHEA est additionnée à la solution du colorant. La solution est mise sous agitation à la vitesse de 7 rpm, en utilisant un agitateur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 100 mL. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant entre [0- 60min] .

Les quantifications ont été effectuées grâce à des mesures de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à longueur d'onde appropriée pour les colorants. longueur d'onde de 617nm de vert de malachite et 580 nm pour violet de méthyle .

Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures. Les conditions opératoires sont résumés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	100
m (mg)	0.1
Temps d'agitation (min)	60

II.7.4. La capacité d'adsorption

La détermination de concentration des colorants a été effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Dans ces analyses, nous avons effectué des mesures pour une longueur d'onde de 617nm ; 580 nm respectivement pour le vert de malachite et le méthyle violet et cela en utilisant des cuves en quartz d'épaisseur (l=1cm). La capacité d'adsorption de l'adsorbant été calculée comme suit :

$$Q_e = ((C_0 - C_e) * v) / w$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/g),

C₀ et **C_e** : Concentration initiale et à l'équilibre (mg/L) respectivement,

V : Volume de la solution (L) et **W** est la masse de l'adsorbant en g.

RESULTATS ET DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction

Le poly (2-hydroxy éthyle acrylate) (PHEA) a été obtenu par la technique de la photo-polymérisation par irradiation UV à partir d'une solution réactive initialement constituée d'un monomère, d'un agent réticulant et d'un photo-amorceur. Nous avons synthétisé plusieurs polymères avec des quantités variables d'agent réticulant HDDA. Trois compositions ont été utilisées, faisant varier le taux de l'agent de réticulation (voir Chapitre II).

L'objectif de cette étude est d'une part la synthèse du poly (2-hydroxy éthyle acrylate) à l'aide de la technique de la photo-polymérisation par irradiation UV et sa caractérisation, puis la définition de ses propriétés physico-chimiques. D'autre part, l'examen de l'influence du taux de réticulation du polymère synthétisé sur sa capacité de gonflement et par conséquent son efficacité en tant que matrice absorbante de molécules organiques considérées comme polluants.

III.2. Synthèse du poly hydroxyethyl acrylate (PHEA) par photo-polymérisation

Les films polymères du PHEA résultant de la photo-polymérisation de son monomère (voir chapitre II) sont souples, malléables et transparents, comme l'illustre les images de la figure III.1 ci-dessous.

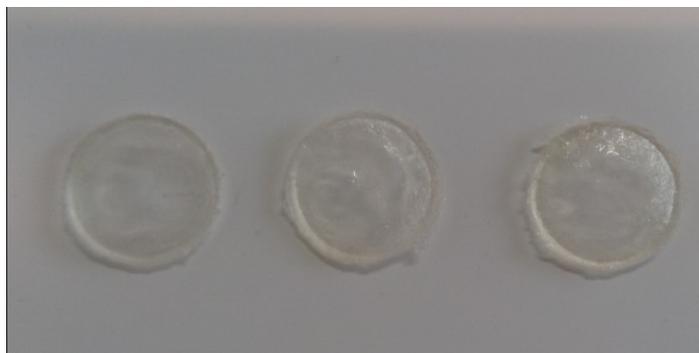


Figure III.1: Images des films PHEA synthétisés.

III.3. Etude de gonflement du PHEA dans une solution aqueuse

Comme nous l'avons mentionné, dans le chapitre II, nous avons étudié le taux de gonflement du PHEA dans l'eau distillée avant de procéder aux tests d'adsorption des deux colorants, à savoir : le méthyle violet (MEV) et le vert de malachite (VMA) à une température ambiante. Le tracé de la figure III.2 montre l'évolution de ce gonflement du polymère (PHEA₂) dans l'eau distillée en fonction du temps.

L'examen de l'évolution de la masse du PHEA₂ montre que ce dernier absorbe une quantité d'eau maximale au bout de 15 min, par la suite, cette masse reste stable entre 15 et 30 min de temps de contact. Au-delà de 30 min environ, le polymère atteint son maximum de rétention en molécules d'eau. En effet, la première représente une augmentation rapide de taux de gonflement qui peut être expliquée par la diffusion des molécules d'eau à travers les chaînes macromoléculaires du polymère synthétisé. Cette première étape s'effectue au bout de 15min de temps de contact où le taux de gonflement atteint une valeur de 60% environ. La deuxième représente une augmentation plus faible et plus lente. Ceci est en relation avec la relaxation des chaînes de polymère, jusqu'à l'atteinte d'une valeur maximale de saturation égale à 67 % au bout de 30 min de temps de contact. Au-delà de ce temps, nous observons une chute dans la valeur de ce paramètre. Ce peut être expliqué par un phénomène de relargage des molécules d'eau retenues au sein du réseau polymère. Autrement dit, la matrice polymère voit une chute dans sa masse, donc un dégonflement [53]. Dans le cas du polymère PHEA₁, un maximum d'adsorption est observé après 30 min environ et égale à 75% (Figure III.3) Avec le PHEA₃, le maximum est après 30 min avec un taux de 57 % environ. Le tableau III.1 regroupe les différentes valeurs du taux de gonflement pour chaque étape et pour chaque polymère.

D'après ces tests préliminaires, l'examen de l'évolution de cette matrice polymère permet de conclure que le PHEA est un bon candidat pour une application environnementale, qui est l'adsorption des molécules organiques.

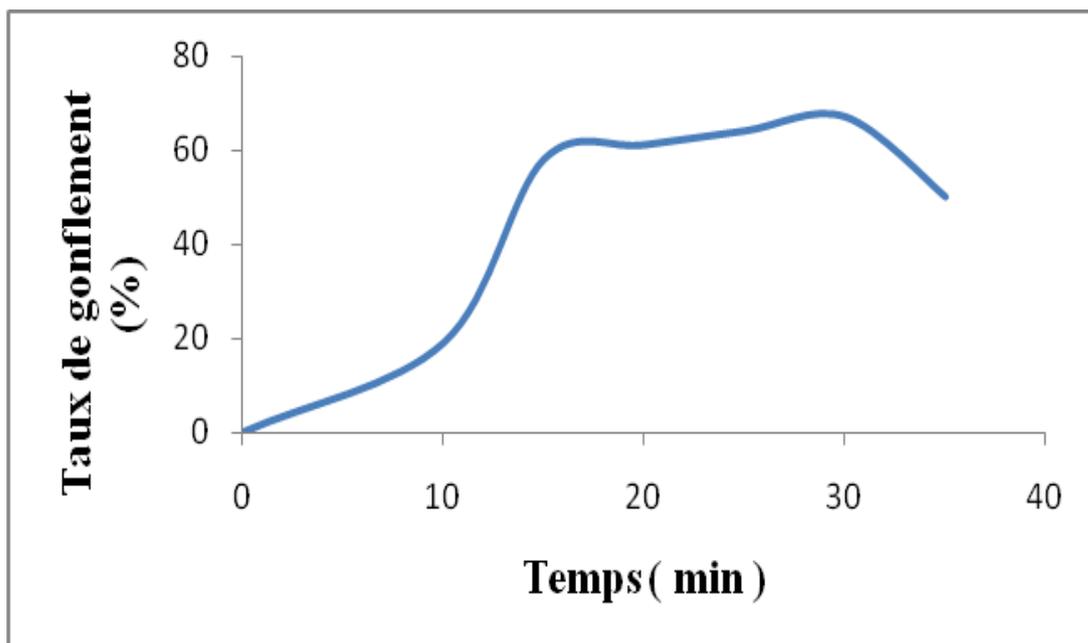


Figure III. 2 : Evolution du taux de gonflement du PAHE₂ dans l'eau distillée en fonction du temps.

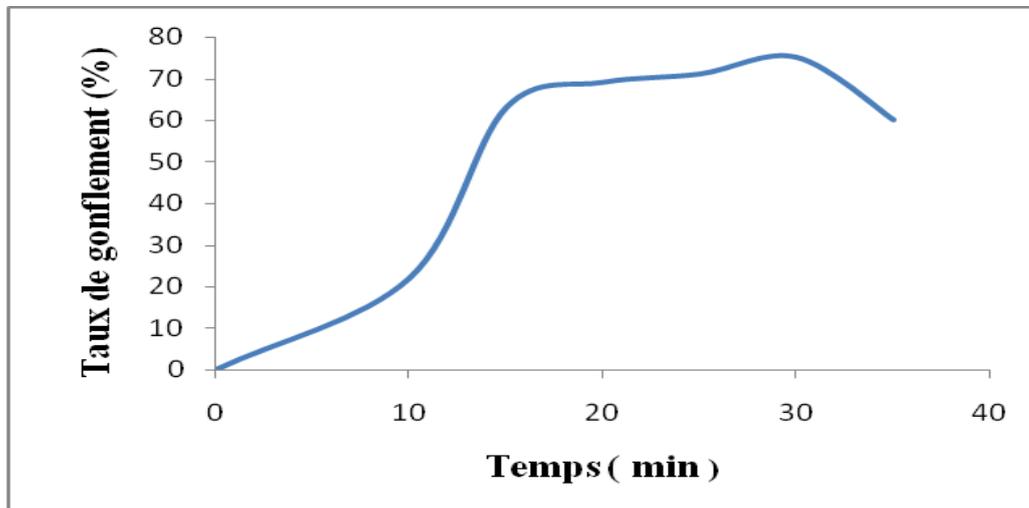


Figure III. 3 : Evolution du taux de gonflement du PAHE₁ dans l'eau distillée en fonction du temps.

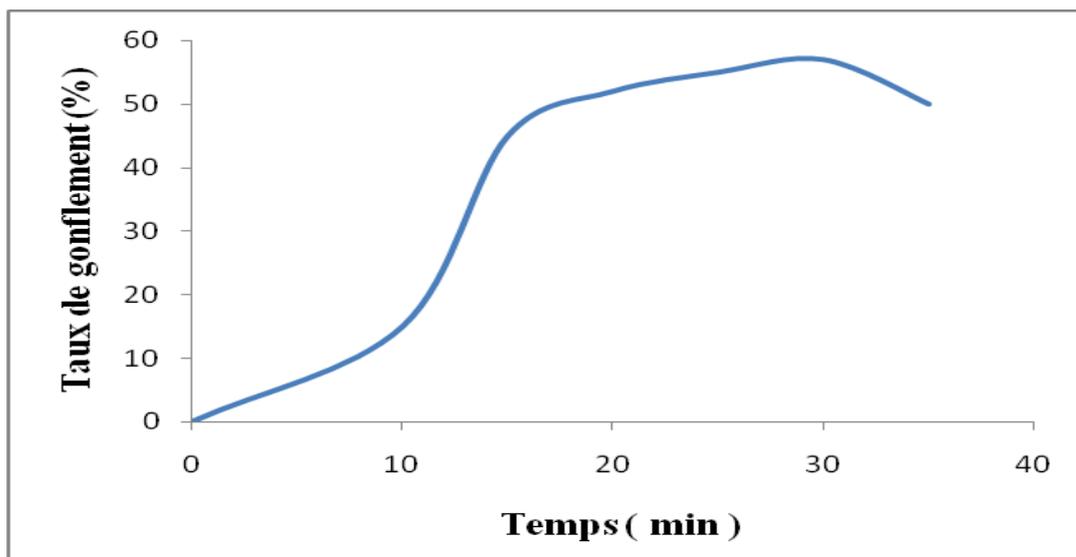


Figure III. 4 : Evolution du taux de gonflement du PAHE₃ dans l'eau distillée en fonction du temps.

Tableau III.1. Les différentes valeurs du taux de gonflement pour chaque étape et pour chaque polymère

	Taux de gonflement		
	[0-15] min	[15-30] min	[30-35] min
PHEA ₁	63 %	75 %	60 %
PHEA ₂	58 %	67 %	50 %
PHEA ₃	45 %	57 %	50 %

III.4. Caractérisation physico-chimique des différents PHEA

II.4.1. Identification des principaux modes de vibration du PHEA par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre d'absorption du PHEA analysé à sec est illustré dans la figure III.5 Ce spectre laisse entrevoir les principaux modes de vibration suivants:

- vibrations d'élongation du groupement hydroxyle, qui se traduit par un pic large à 3395 cm^{-1}
- vibration d'élongation de la liaison (-CH₂-) traduites par une bande à 2946 cm^{-1}
- vibrations d'élongation des carbonyles (C=O) de l'ester apparaissant sous forme d'une bande intense centrée à 1719 cm^{-1} .
- vibrations de déformation dans le plan asymétriques et symétriques des liaisons C-H des groupements CH₃, données par l'amas de pic entre 1444 cm^{-1} et 1395 cm^{-1} .
- vibrations de déformation du groupement ester C-O qui font intervenir les liaisons C-C(=O) et O-C-C. elles se situent entre 1071 cm^{-1} et 1161 cm^{-1} .

Ces vibrations corroborent avec la structure chimique du polymère objet de l'étude [54]. Il est à noter que les spectres FTIR des trois polymères restent identiques, quel que soit le taux du réticulant mis en jeu. Ceci étant prévisible car la molécule du réticulant n'affecte pas la structure du polymère à réticuler.

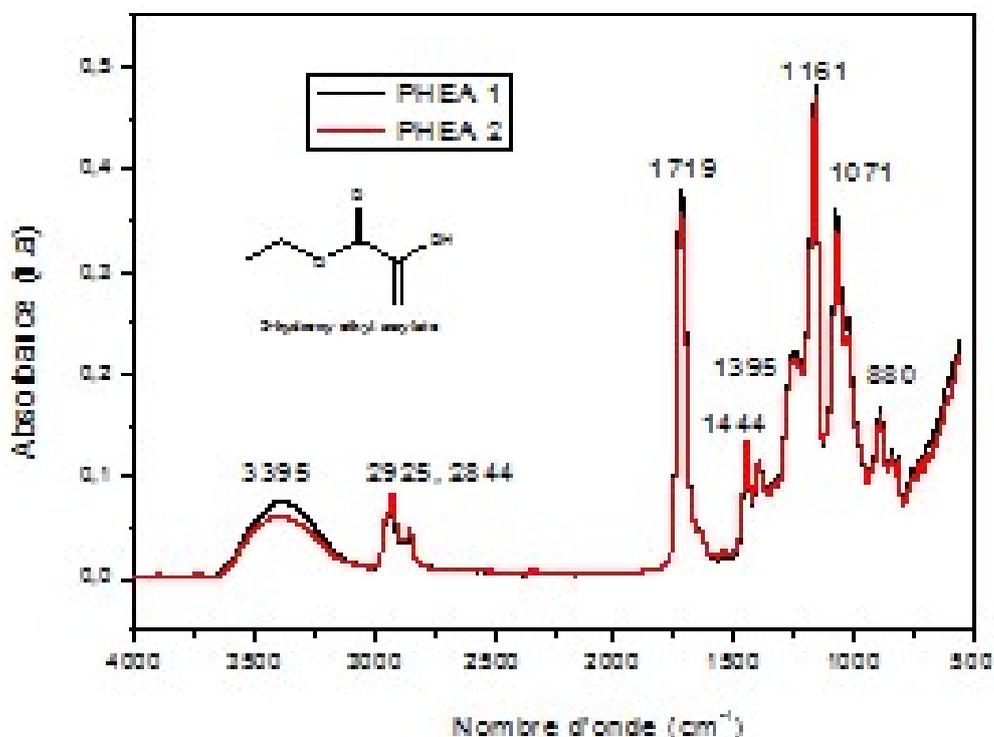


Figure III.5: Spectres FTIR du PHEA₁ et PHEA₂

III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des différents PHEA nous renseignent sur la morphologie du matériau. Comme le montre ces figures, la matrice possède une surface lisse avec la présence de quelques irrégularités liées probablement à la réticulation. Ces images ne peuvent pas nous donner plus d'informations par rapport à la taille des pores. Pour ce faire, il est nécessaire d'examiner ces matrices par microscopie TEM.

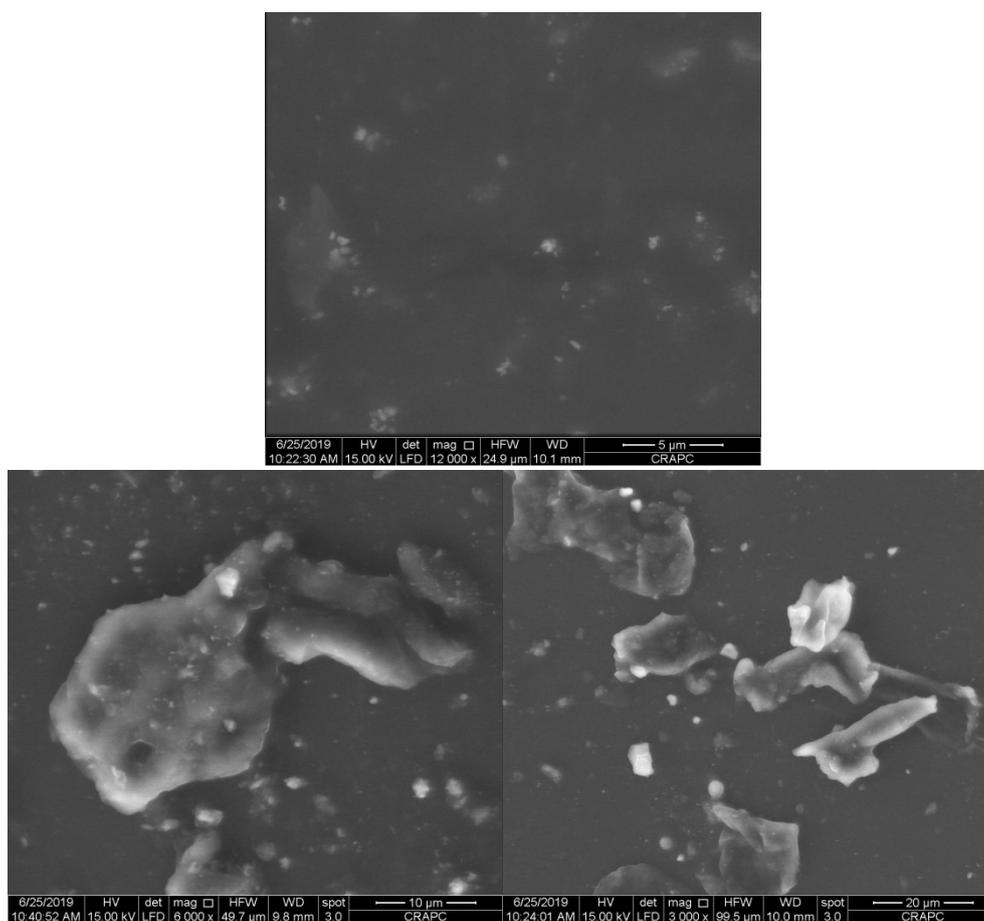


Figure III.6 : Images de MEB du PHEA₁ à différents grossissements.

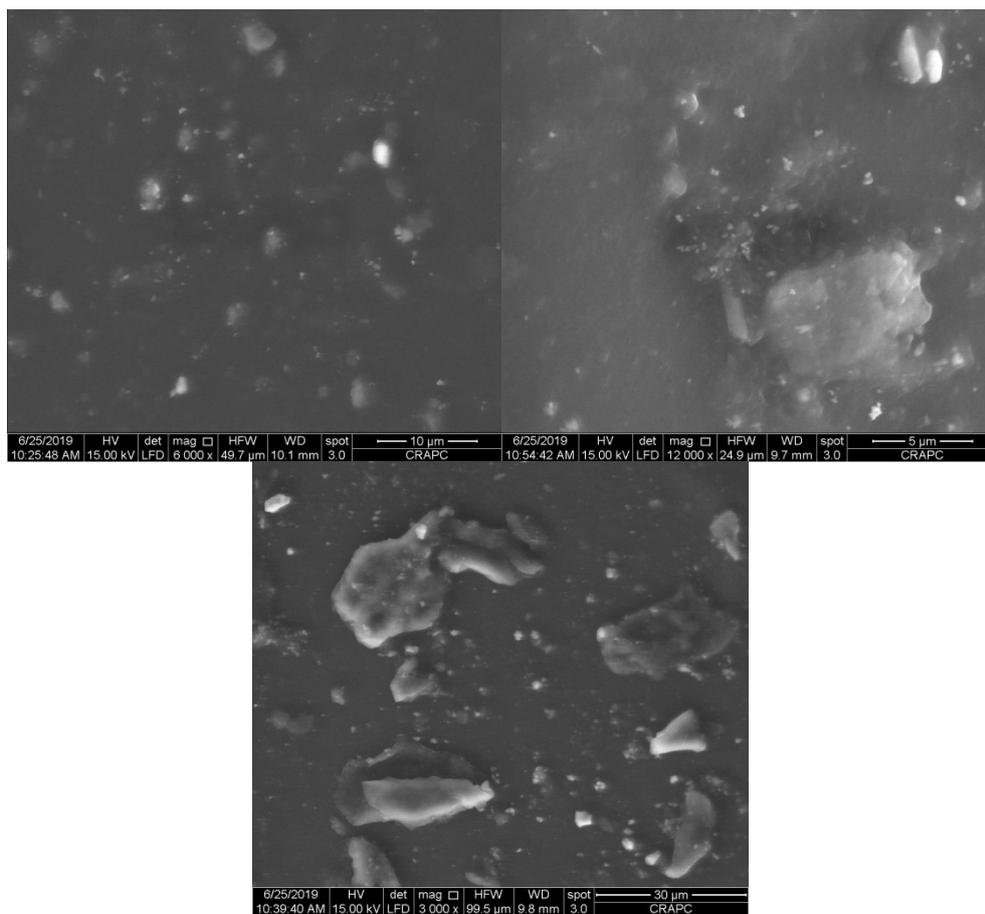
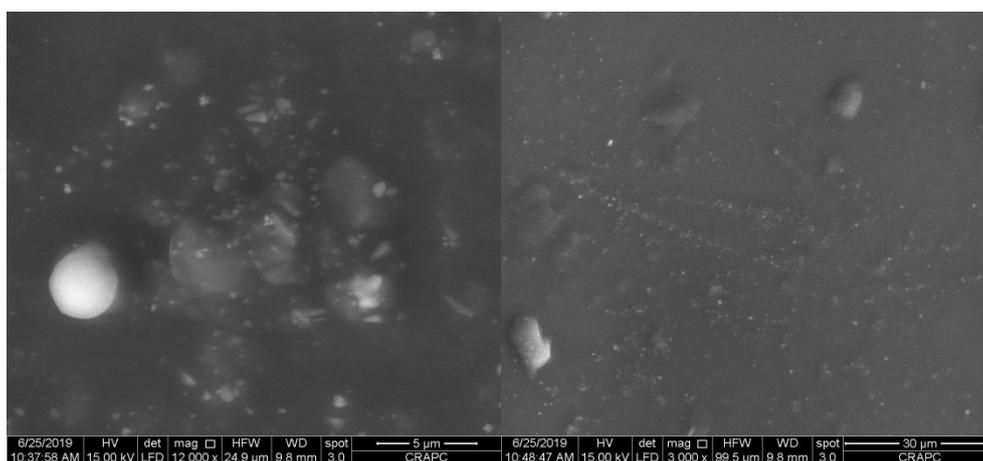


Figure III.7 : Images de MEB de PHEA₂ à différentes agrandissements .



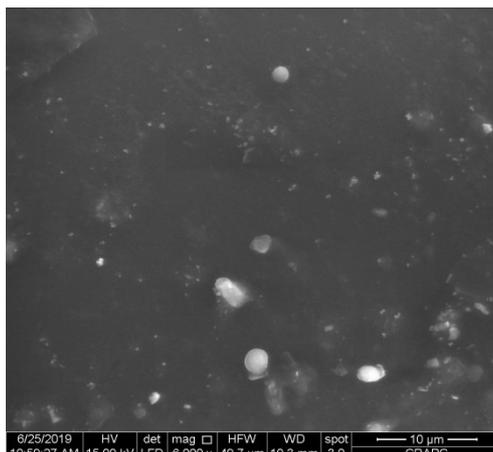


Figure III.8 : Images de MEB de PHEA₃ à différentes agrandissements .

II.4.3. Examen du comportement thermique du PHEA par ATG

Nous avons suivi l'évolution de la perte de masse des échantillons des PHEA₁, PHEA₂ et PHEA₃ en fonction de la température avec une vitesse de chauffe de 10°C/min dans un milieu inerte (azote) jusqu'à 900 °C. Comme l'illustre les figures III.9-III.11, les thermogrammes du polymère PHEA présentent deux étapes de dégradation principales. La première étape vers 120°C, attribuée aux molécules d'eau. La deuxième étape de dégradation est liée à la dépolymérisation du polymère. Le début de dégradation commence environ vers 250°C et s'étale jusqu'à atteindre un maximum de dégradation égale à 454°C. Il est à souligner que dans le cas du PHEA₃, le début de dégradation est déplacé vers les hautes températures, vers 350°C environ. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du réseau de réticulation, dans lequel les chaînes polymères prendront plus de temps pour qu'elles soient affectées par le flux de chaleur et par conséquent, leurs dégradations.

De manière intéressante, ce matériau est très stable thermiquement et peut être appliqué dans des tests d'adsorptions à hautes températures.

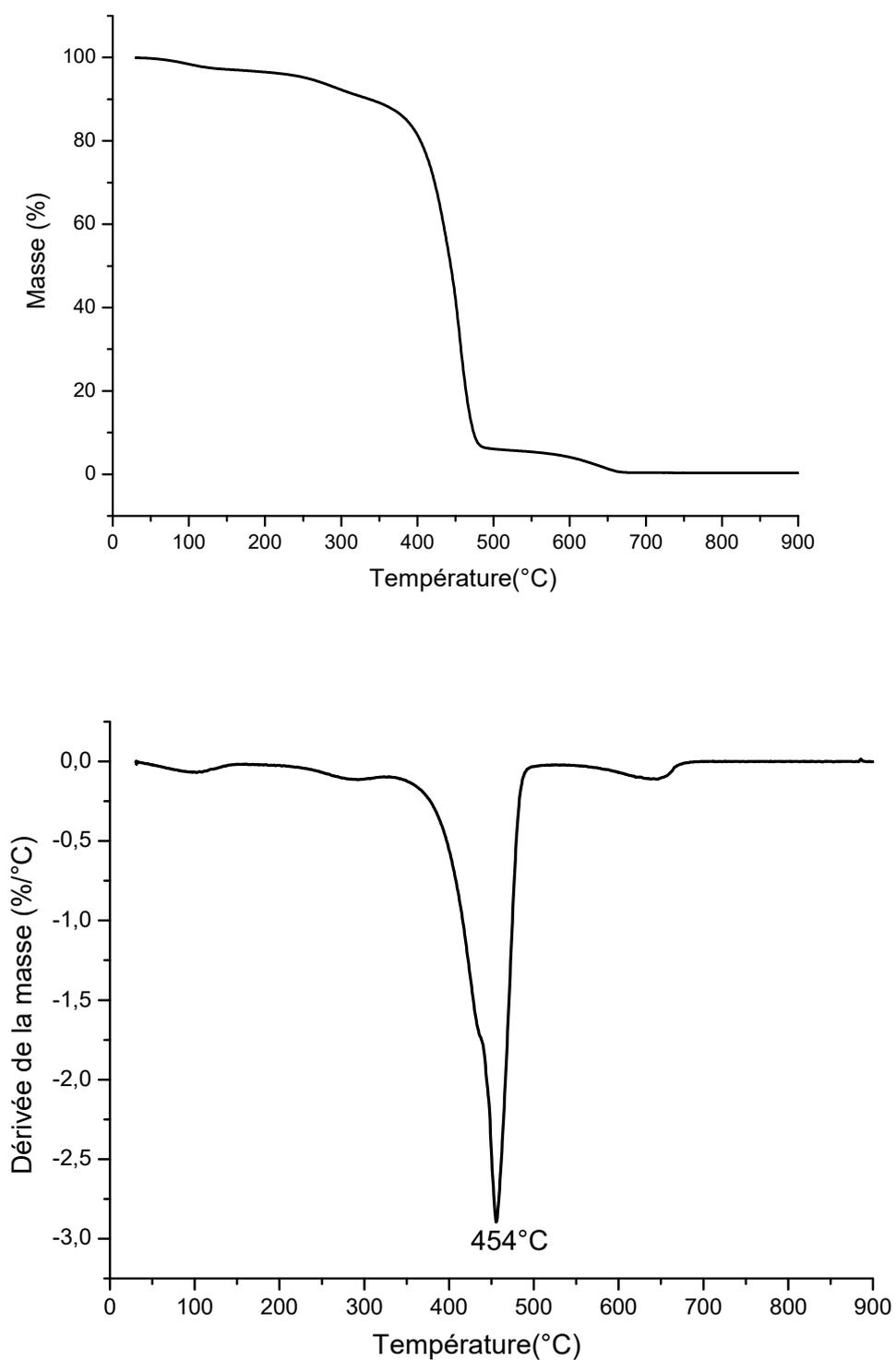


Figure III.9: Thermogramme ATG/DTG du PHEA₁

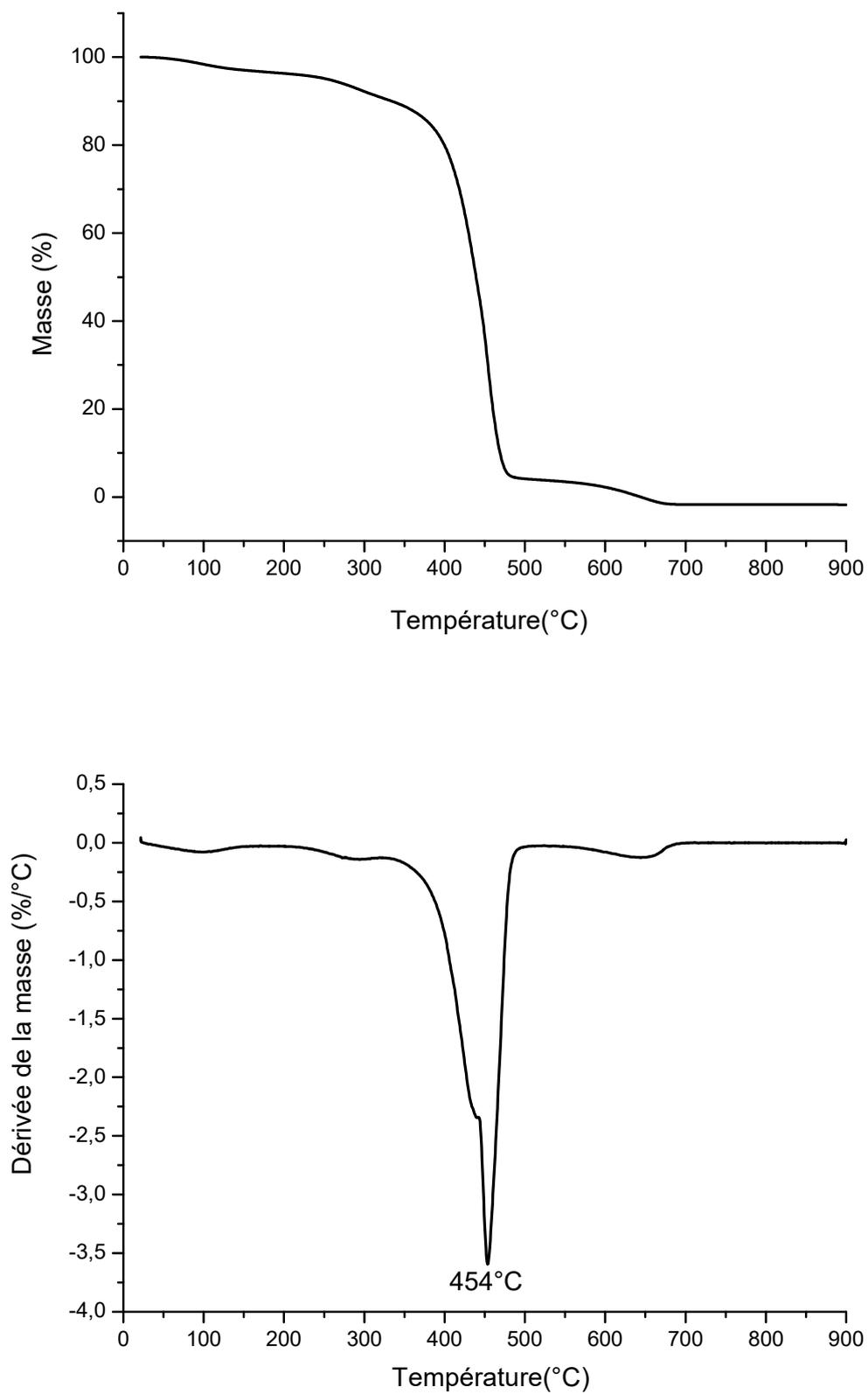


Figure III.10: Thermogramme ATG/DTG du PHEA₂

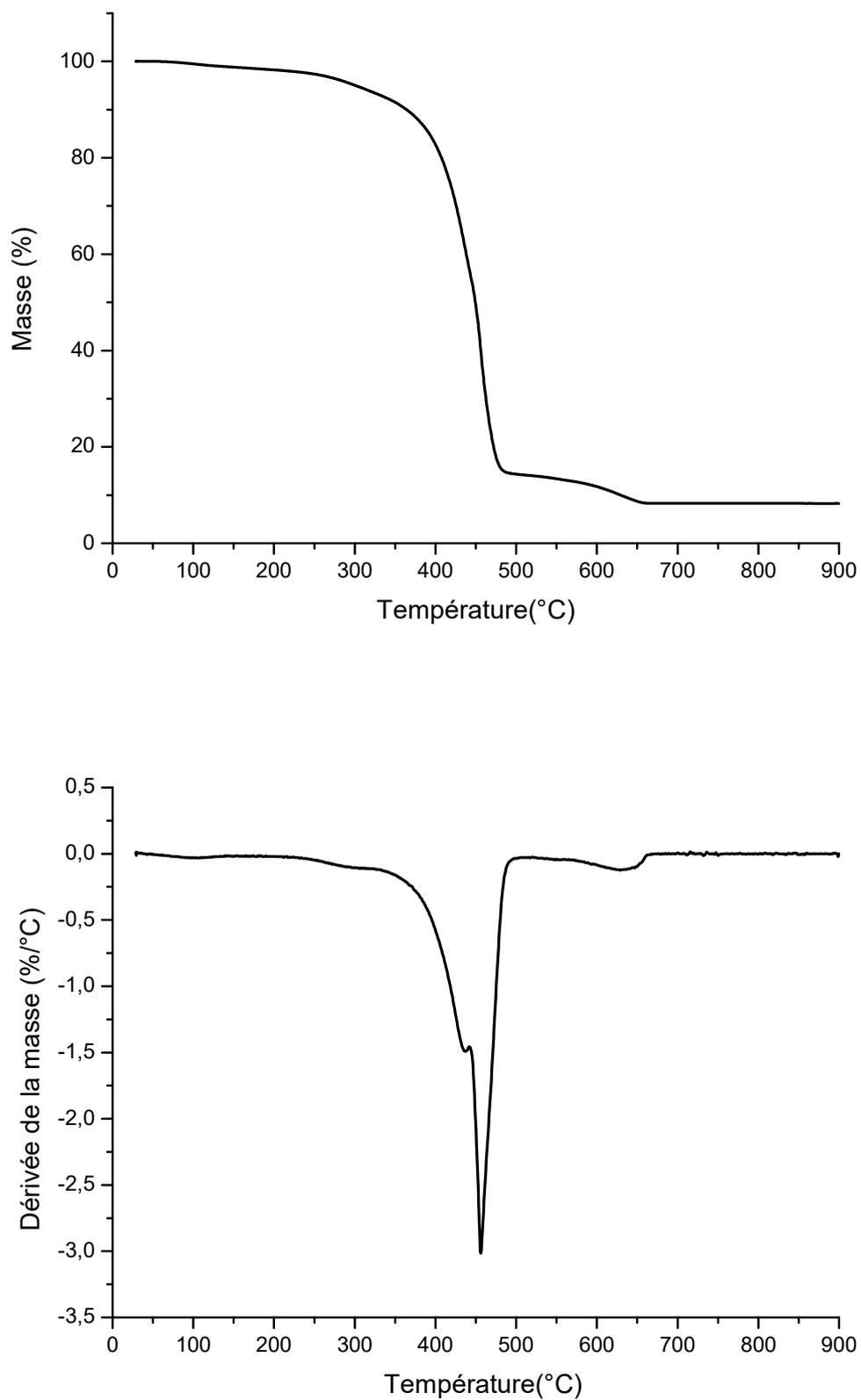


Figure III.11: Thermogramme ATG/DTG du PHEA₃

II.4.4. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique mesure la réponse d'un matériau donné à une déformation oscillatoire en fonction de la température.

Comme le montre la figure III.12, le module du Young du PHEA diminue avec l'augmentation du taux de réticulation [49].

Le matériau adopte un aspect physique malléable avec une certaine souplesse, à l'ambiante.

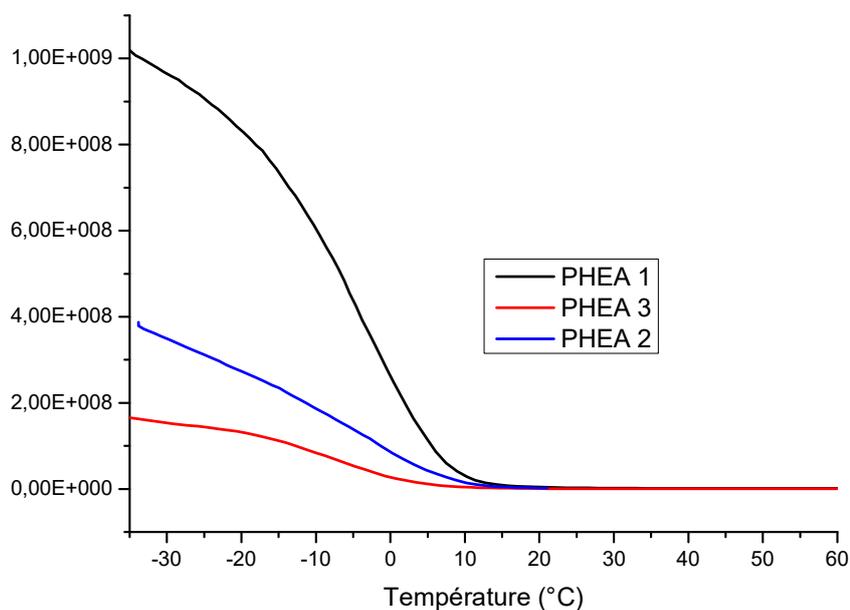


Figure III.12: Thermogrammes DMA du PAHE à différents taux en réticulant.

III.5. Application des différents PHEA dans l'adsorption de colorants.

III.5.1. Cas du vert de malachite

a- Courbe d'étalonnage

Afin de bien mener cette étude, Nous avons établi des courbes d'étalonnage qui nous ont permis de vérifier le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Pour ce faire, nous avons mesuré les absorbances des solutions à plusieurs concentrations en vert de malachite à la longueur d'onde maximale de 617nm. A titre d'exemple, la courbe d'étalonnage établie en présence du PHEA₁ est présentée en figure III.13.

Celles réalisées en présence du PHEA₂ et PHEA₃ sont portées en annexe.

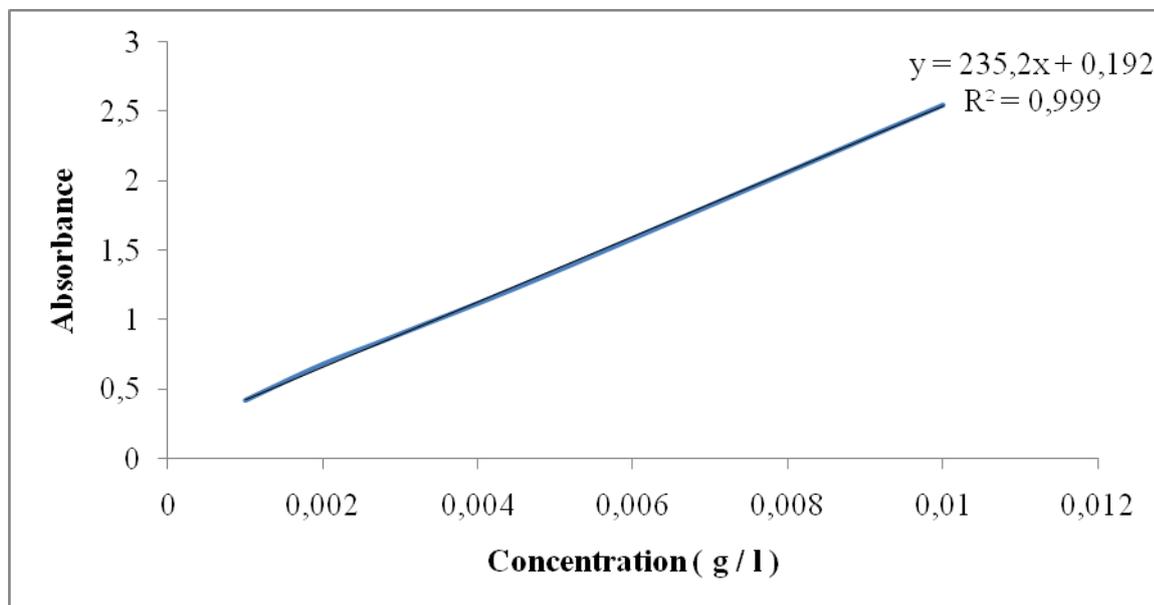


Figure III.13 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite en présence du PHEA.

b-Effet du temps sur la cinétique d'adsorption du VMA

La cinétique de rétention décrit les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du VMA pour une concentration initiale de 10 mg/L, avec une masse de 0.1 g pour le PHEA. Les prélèvements ont été faits dans un intervalle de temps allant du 5 à 25 min, par pas de 5. Le choix de cet intervalle est motivé par les tests de gonflement réalisés ci-dessus.

Les figures III.14-III.16 représentent l'évolution de la capacité d'adsorption de ce colorant en présence des différents PHEA. L'allure du graphe confirme une rapide adsorption du colorant par le PHEA dès les premières minutes de contact (après 5 min environ). Par la suite, le processus devient de plus en plus lent à l'approche de la saturation. Les cinétiques rapides du processus d'adsorption au début de la réaction peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles. La deuxième partie, est pratiquement plus lente. Elle évolue de manière progressive, avec une légère augmentation, sans pour autant atteindre une saturation nette. Ceci est valable dans le cas du PHEA₁ et PHEA₂. Cependant, dans le cas du

PHEA₃, on distingue la présence d'un palier horizontal qui correspond à un état d'équilibre entre la phase liquide et solide.

De ces résultats, nous pouvons conclure que le taux de réticulation était défavorable pour l'évolution de l'adsorption du colorant.

Le temps d'équilibre pour ce colorant, en présence des différents PHEA a été effectué et les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau III.2.

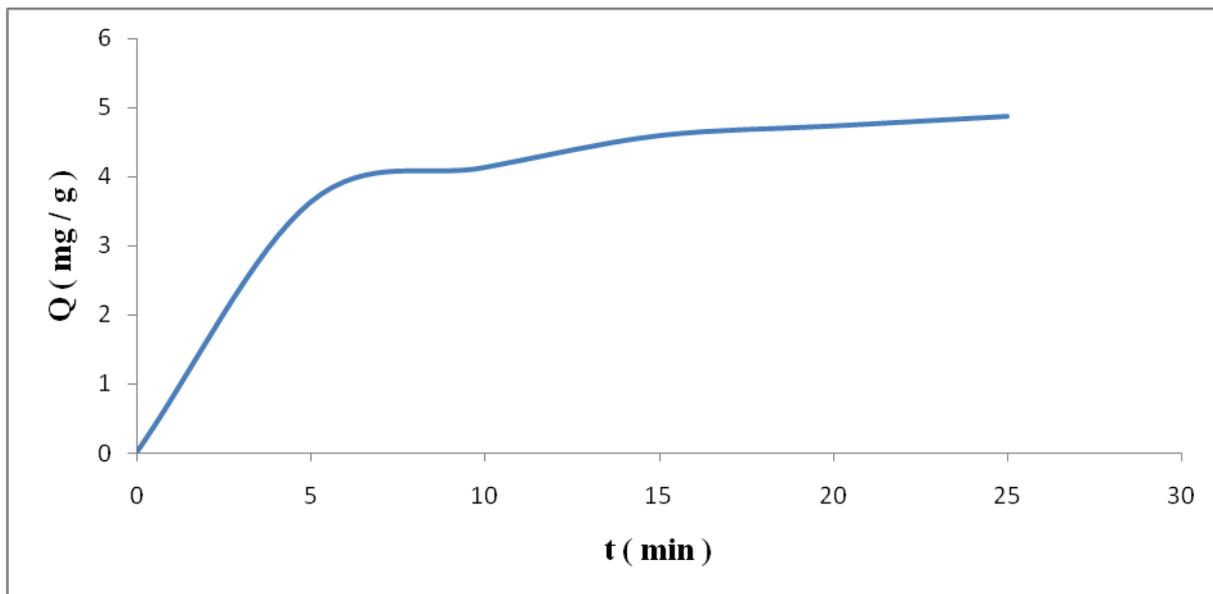


Figure III.14. Capacité d'adsorption de VMA sur PHEA₁ en fonction de temps.

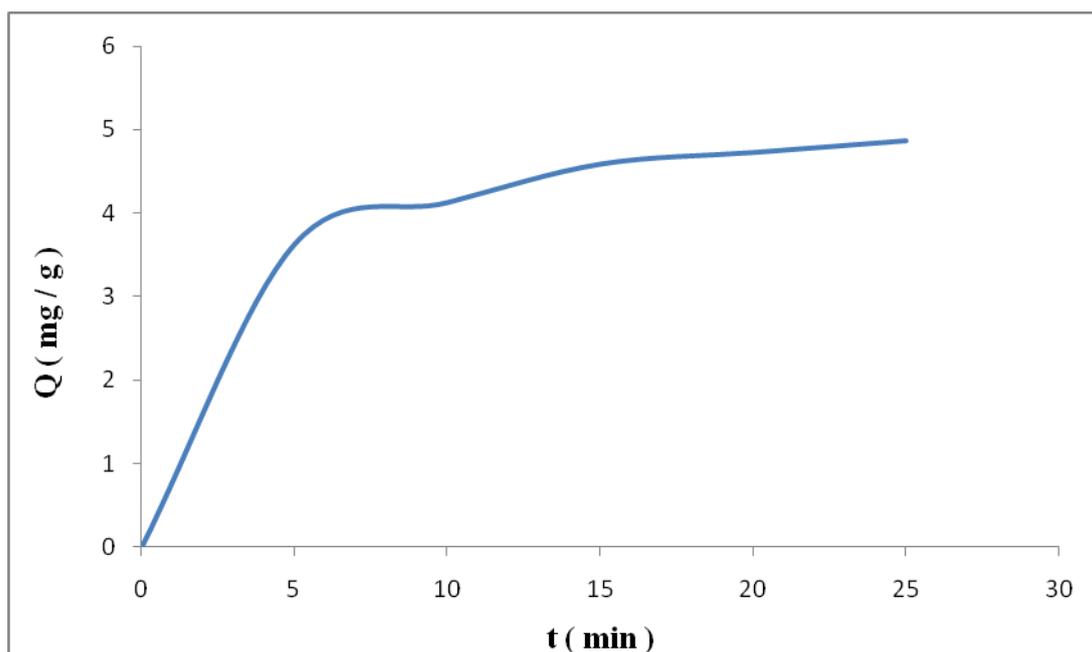


Figure III.15. Capacité d'adsorption de VMA sur PHEA₂ en fonction de temps.

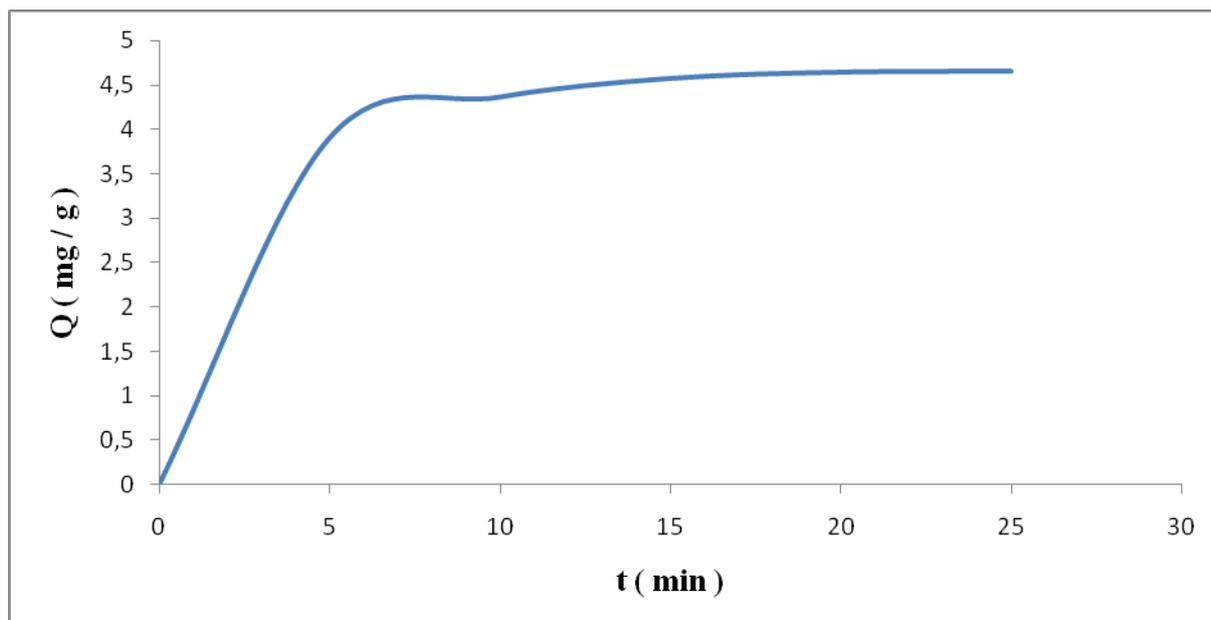


Figure III.16. Capacité d'adsorption de VMA sur PHEA 3 en fonction de temps.

Tableau III.2: Conditions optimales pour l'adsorption du VMA sur le PHEA

système	Temps d'équilibre (min)	Capacité d'adsorption (mg / g)
PHEA1	11	4.87
PHEA2	10	4.73
PHEA3	9	4.65

III.5.2. Cas du méthyle violet

a- Courbe d'étalonnage

Dans le cas du méthyle violet (MEV), nous avons suivi la même méthodologie pour tracer la courbe d'étalonnage présentée dans la figure III.17. La longueur d'onde maximale, dans le cas de ce colorant étant à 580 nm.

Les courbes d'étalonnages relatives au PHEA₂ et PHEA₃ sont portées en annexe.

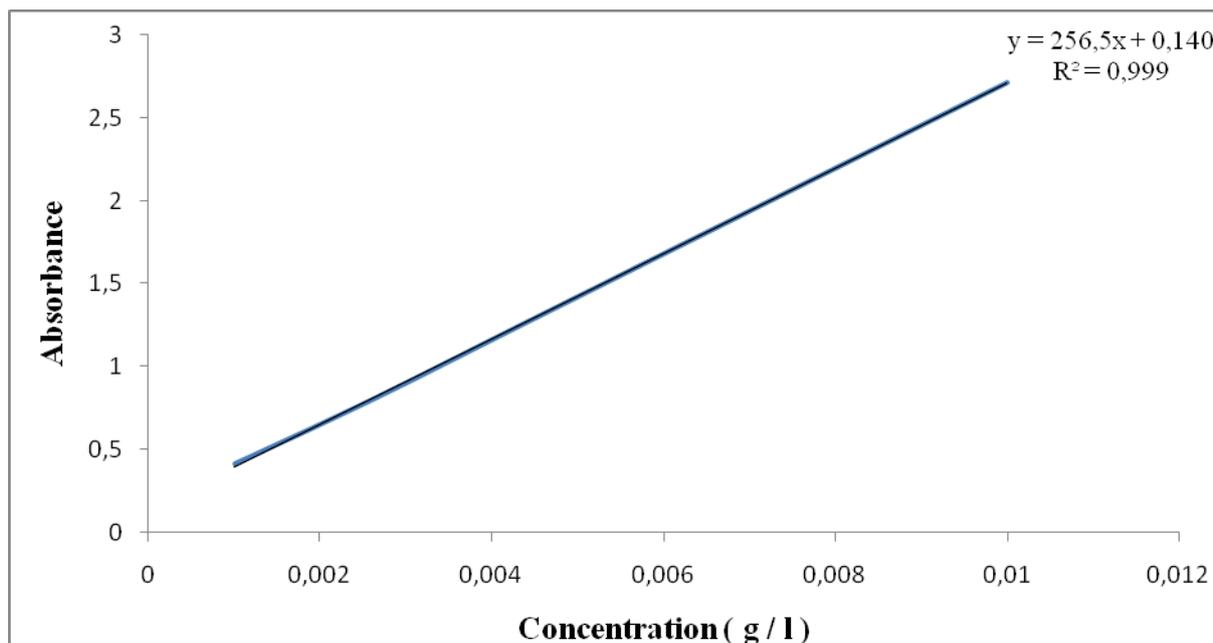


Figure III.17 : Courbe d'étalonnage du méthyle violet en présence de PHEA₁.

b-Effet du temps sur la cinétique d'adsorption du MEV

De manière similaire, le méthyle violet MEV présente un maximum d'adsorption après quelques minutes de contact avec la matrice polymère. Dans la deuxième étape de ce processus d'adsorption, on remarque une légère augmentation en continu de la valeur du Q, et ce dans le cas du PHEA₁ (Figure III.18).

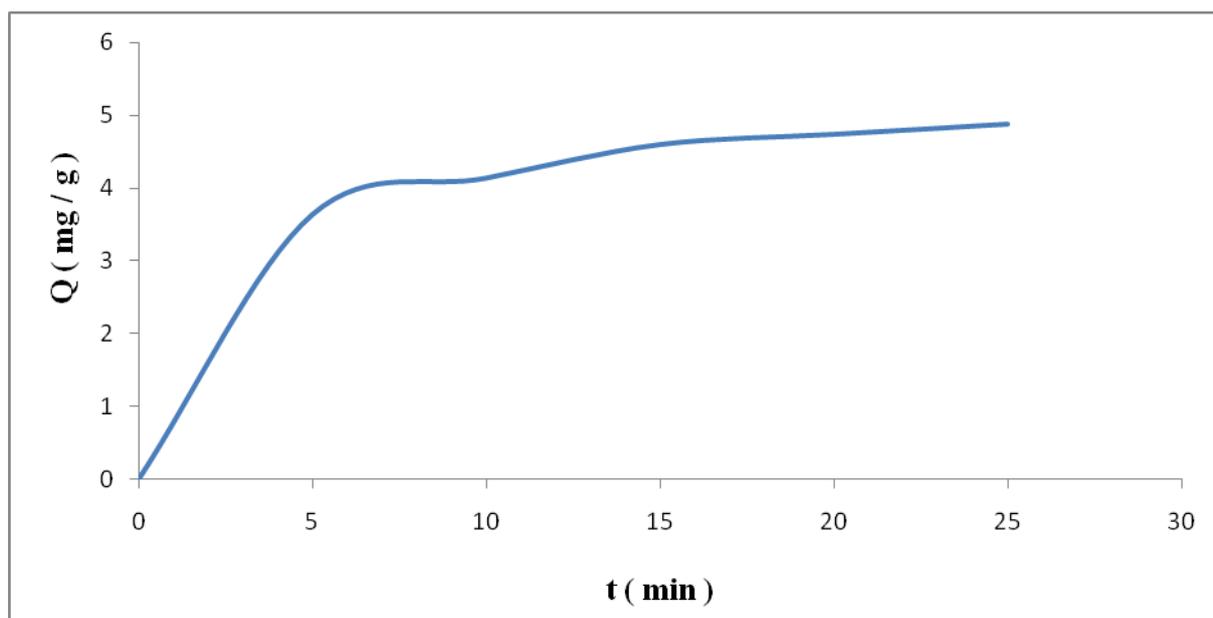


Figure III.18. Capacité d'adsorption de MEV sur PHEA₁ en fonction de temps.

Dans le cas du PHEA₂, le tracé Q en fonction du temps marque une valeur maximale égale à 5.5 mg/g au bout de 6 min, suivie par une nette diminution de cette adsorption, donc un relargage d'une quantité du colorant pour prendre une stabilité après 10 min (Figure III.19).

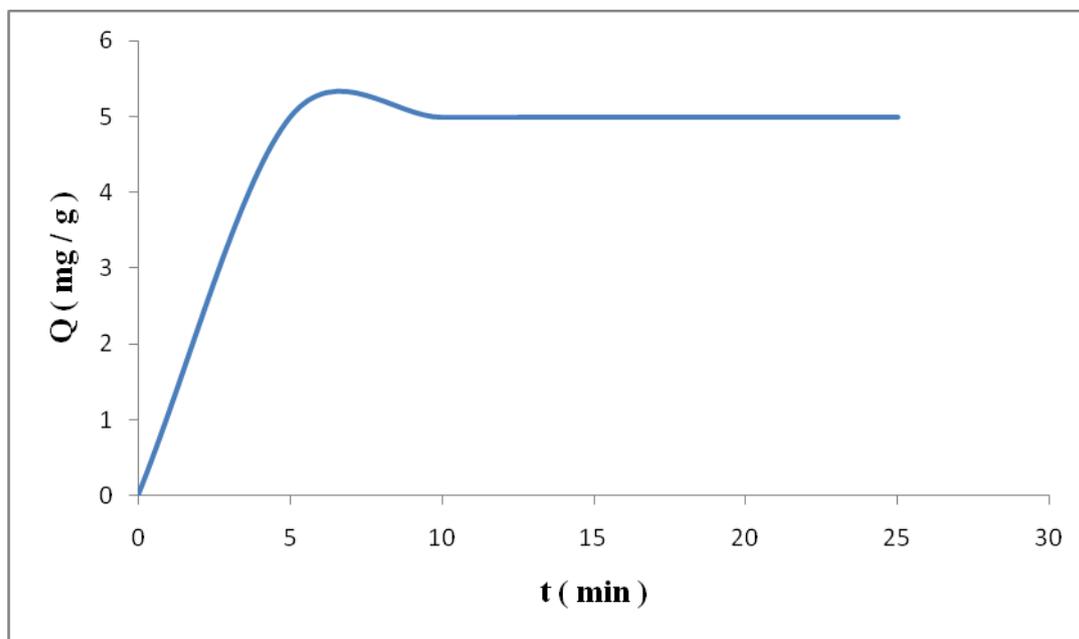


Figure III.19. Capacité d'adsorption de MEV sur PHEA₂ en fonction de temps.

En présence du PHEA₃, le pallier de saturation est vite atteint avec un maximum d'adsorption ($Q= 4.5$ mg/g) inférieur à celui obtenu avec les deux polymères les moins réticulés ; à savoir le PHEA₁ et PHEA₂.

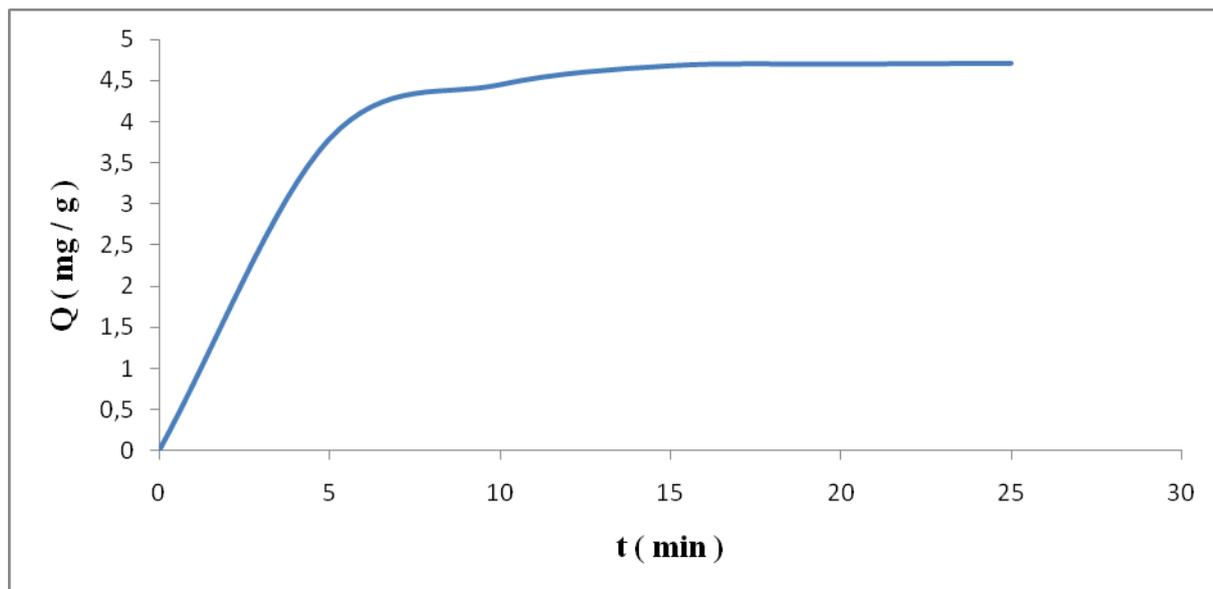


Figure III.20. Capacité d'adsorption de MEV sur PHEA₃ en fonction de temps

Le temps d'équilibre pour ce colorant, en présence des différents PHEA a été effectué et les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Conditions optimales pour l'adsorption du MEV sur le PHEA.

système	Temps d'équilibre (min)	Capacité d'adsorption (mg / g)
PHEA1	15	4.87
PHEA2	10	4.99
PHEA3	9	4.71

A partir des figures III.13 et III.14 qui représentent la capacité d'adsorption de MEV et VMA sur le PHEA en fonction du temps. Il a été enregistré que la capacité d'adsorption du MEV est de l'ordre de 4.75 mg/g et celle de VMA est de l'ordre de 4.85 mg/g . Ce résultat trouvé est en parfait accord avec le travail de Seffah et ses collaborateurs [3] par conséquent, le polymère synthétisé possède de bonnes propriétés d'adsorption grâce à ses groupements

fonctionnels majoritairement qui sont les groupements hydroxyles qui sont à l'origine de cette adsorption, ces groupes ont été prouvés par les techniques de caractérisation à savoir la spectroscopie de transformée de Fourier FTIR. Notre objectif durant ce travail est la synthèse de ce nouveau polymère à l'aide de la technique de photo-polymérisation. Ensuite évaluer ces propriétés vis à vis l'élimination des molécules de colorants à partir des eaux contaminées. Le résultat trouvé à savoir, une capacité d'adsorption de l'ordre de 5 et 4.3 mg/g pour les deux colorants MEV et VMA respectivement est très prometteuse et indique que notre polymère synthétisé possède un pouvoir chélate très intéressant.

L'évolution des maxima de la capacité d'adsorption des différents systèmes est présentée en figure III.21

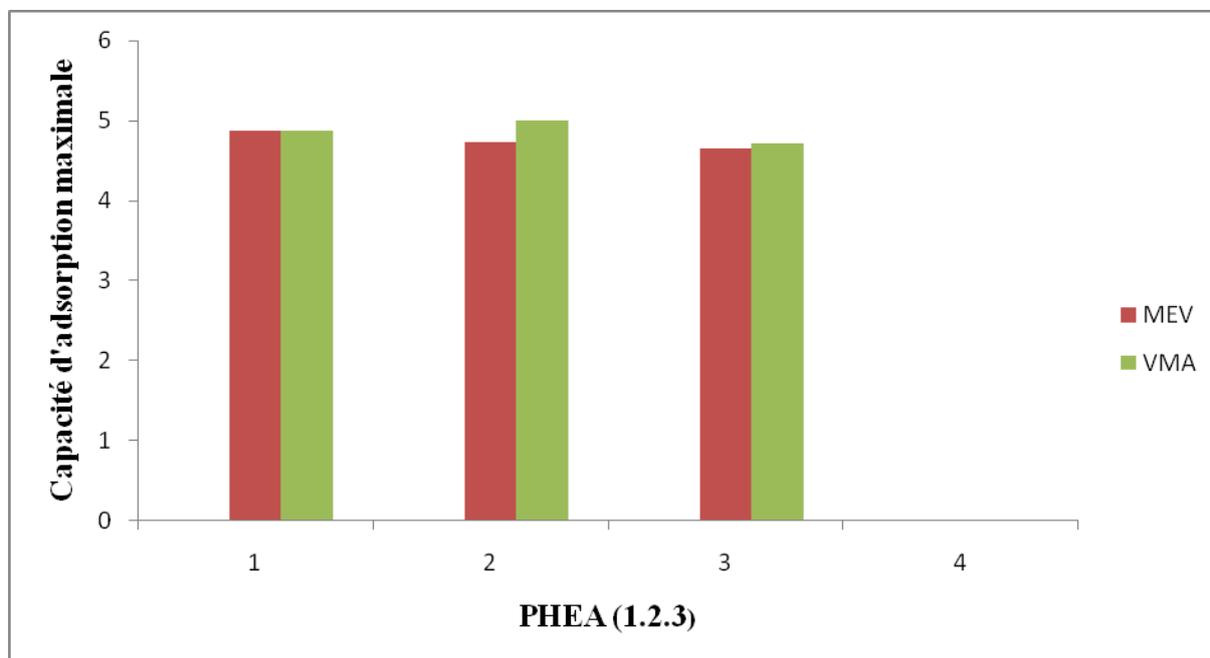


Figure III.21 : L'évolution des maxima de la capacité d'adsorption des différents systèmes

CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude est la synthèse et la caractérisation du poly (2-hydroxy éthyle acrylate), noté PHEA, à différents taux de réticulation par photo-polymérisation radicalaire et cela pour ce dernier comme adsorbant pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques (colorants), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Cette voie de synthèse s'avère très intéressante dans le domaine d'élaboration des polymères. L'effet de la réticulation du polymère a été aussi mis en évidence et cela en variant le taux de réticulation afin d'étudier les performances d'adsorption de ce polymère réticulé vis à vis les deux colorants à savoir : le méthyle violet (MEV) et le vert de malachite (VMA) et cela à partir des eaux contaminées.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant les polymères, leurs voies de synthèse et leurs propriétés et applications. La seconde est dédiée pour la synthèse de PHEA à différents taux de réticulation . Afin de bien mener cette étude, une caractérisation par la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG), le microscope électronique à balayage (MEB) et analyse mécanique dynamique (DMA) a été réalisée. Ces techniques ont permis de mettre en évidence la structure et la morphologie de polymère synthétisé.

Le taux de gonflement du PHEA dans l'eau distillée avant de procéder aux tests d'adsorption des deux colorants, à savoir : le méthyle violet (MEV) et le vert de malachite (VMA) à une température ambiante a été effectué. Ce dernier a montré que le PHEA possède des bonnes propriétés d'absorption vis à vis l'eau distillée ce qui prouve que la réticulation a été bien réussite.

Les essais d'adsorption, ont permis de mettre en évidence l'efficacité du PHEA dans l'élimination du méthyle violet et de vert de malachite . L'influence de la cinétique de d'adsorption sur l'élimination de ces colorants a été étudiée et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

- Une rapide adsorption des colorants étudiés sur les différents PHEA (1,2,3) a été enregistrée et cela dès les premières minutes de contact (après 5 min environ). Par la suite, le processus d'adsorption devient de plus en plus lent à l'approche de la saturation. Le processus d'adsorption rapide au début de l'opération est peut être expliqué par le nombre important de sites actifs disponibles au niveau du polymère .
- L'allure des courbes montrent deux paliers, le premier indique une adsorption rapide et le second présente pratiquement une allure horizontale qui corresponde à un état d'équilibre entre la phase liquide et solide.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous permet de conclure, que ce polymère préparé possède un pouvoir adsorbant très intéressant vis à vis les colorants étudiés en solution aqueuse. En perspectives et vue l'originalité du sujet, on envisage les points suivants :

- Faire d'autres essais pour compléter l'étude de l'adsorption tels que l'effet de température, pH, concentration initiale des colorants...etc
- Faire une étude de désorption sur le PHEA pour savoir combien de fois ce polymère est peut être utilisé,
- Faire d'autres essais d'adsorption sur le PHEA en étudiant d'autres colorants ou bien d'autres polluants tels que les métaux lourds, polluants émergents.

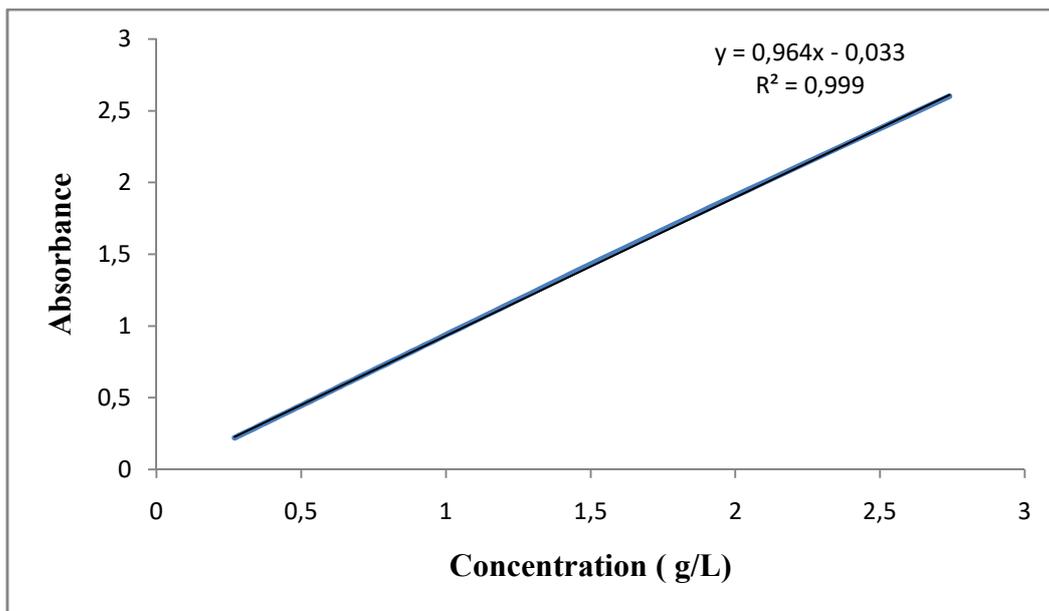


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite du PHEA₂

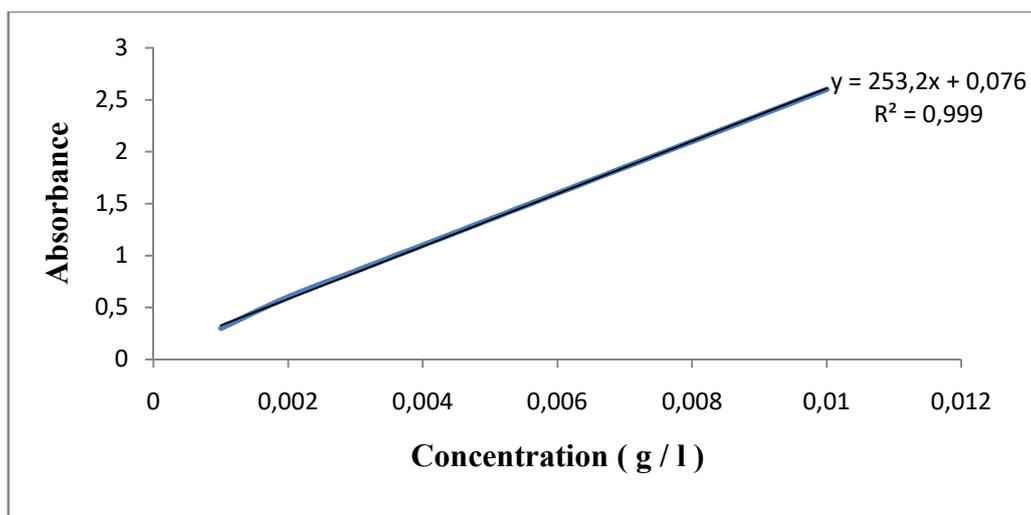


Figure 2 : Courbe d'étalonnage du méthyle violet de PHEA₂

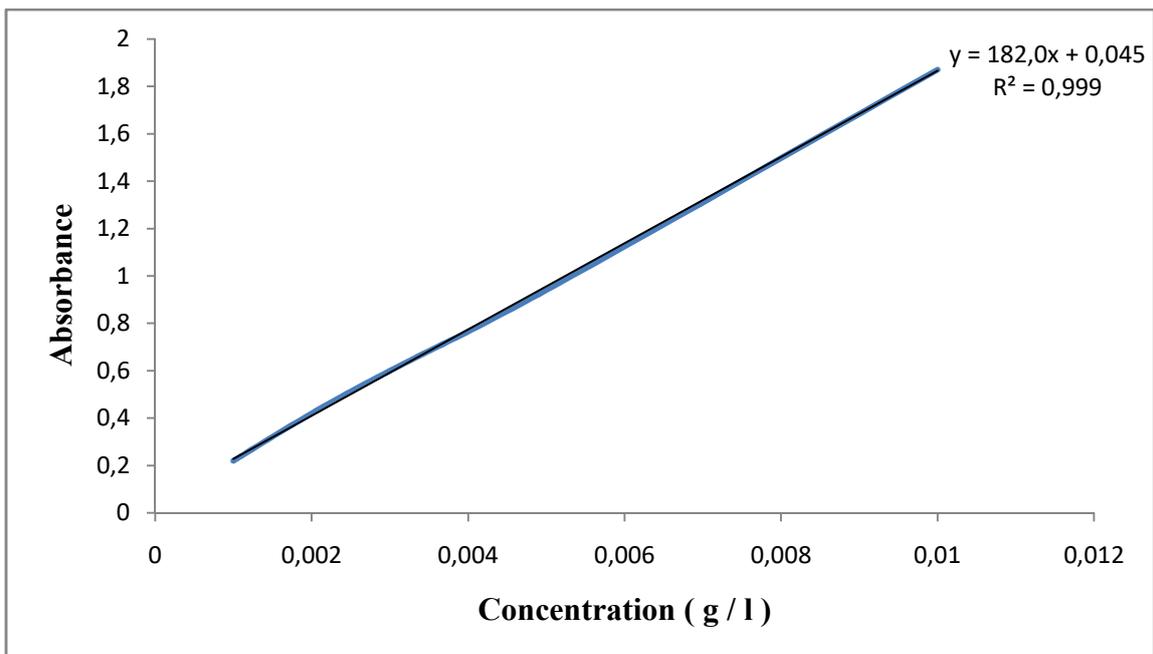


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite du PHEA₃

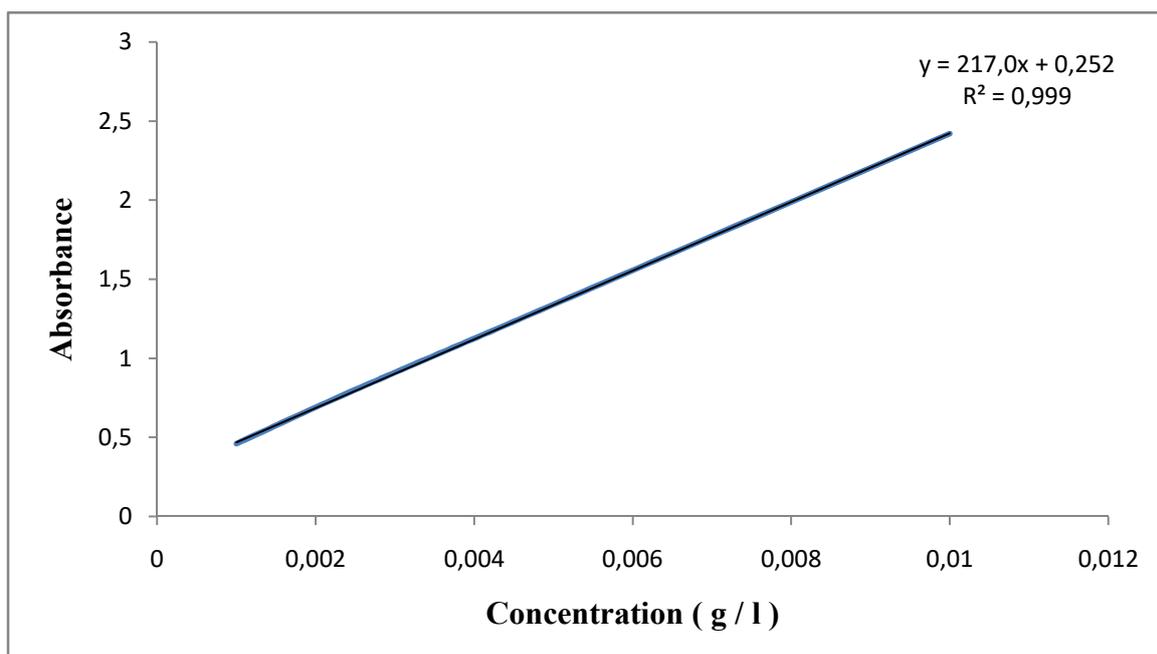


Figure 4 : Courbe d'étalonnage du méthyle violet de PHEA₃

Références bibliographiques

- [1] O.belaidi, "Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane" , mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2007
- [2] T.Aliouane, "Contribution a l'étude de l'interface bande abrasive-pièce pour la superfinition des surfaces par le procédé de toilage ", thèse de doctorat, Université de Sétif, 2013
- [3]: K. Seffah, N. Bensacia, A. Skender, E. Flahaut, A. Hadj-ziane-zafour, "Synthesis and characterization of nano-magnetic material based on (carbon nanotubes / nickel ferrite): Application for the removal of methyl orange dye from contaminated water", Algerian Journal of Environmental Science and Technology, Vol.3. No1. 2017, 45-53.
- [4]: N. Bensacia, I. Fehete, S. Moulay, S. Debbih-Boustila, A. boos, F. Garin, "Removal of cadmium (II) from aqueous media using COOH/TUD-1 Mesoporous solid. kinetic and thermodynamic studies", Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 13 , 2014, 2675-2686.
- [5]: I. Teraoka, "Polymer Solutions : An introduction to physical properties, 1st Edition , 2002
- [6] : D.A. Tomalia, J. Fréchet. "Dendrimers and other Dendritic Polymers"; Wiley, New York, 2001.
- [7] : P. Combette, I. Ernoult, "Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi ", Hermann Editeurs, 2005.
- [8] G.W. Ehrenstein , F. Montagne, "Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications", Hermès, Paris, 2000.
- [9] K. E .Boudraa, "Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères acryliques: HEMA et acide acrylique" Magister en physique, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, 2006.
- [10] "Différents types de matières plastiques" [http// : cap sciences. net/ upload/ differents_ plastiques](http://cap.sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [11] " [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes cours/5.2polymères.ppt](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes%20cours/5.2polymeres.ppt).
- [12] M. Fontanille, P. Vairon , "Polymérisation" , Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; A3 040.
- [13] J-P Bilon, J-M. Dorlot. "Des matériaux" , 3^{ème} édition. Montréal, 2000.

- [14] S. Degallaix, B. Ilschner. "Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques", 1^{ère} édition, Presses polytechniques et universitaires romandes , 2007.
- [15] A.F. Gourgues- Lorenzon , J .M. Haudin, " technique de l'ingénieur",2006.
- [16] E. Patrick Combette, I. Ernoult , "Physique des polymères, I. Structure, Fabrication", Hermann Editeurs, 2005.
- [17] Geneviève M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim, "L'indispensable en polymères. Cycle universitaire scientifique", Edition Bréal , 2008 .
- [18] Marc Carrega et Coll,"Matériaux industriels. Matériaux polymères", Edition Dunod, Paris, 2000.
- [19] C. Decker , " The use of UV Irradiation in polymerization", Polymer International. Vol.45, 1998 .
- [20] SHI. Feng, " Mondialisation, management et entrepreneuriat ", Thèse de doctorat, Lavoisier, Paris, P58 , 2006.
- [21] W. GHORZI, mémoire de magister, Option : Systèmes macromoléculaires et leurs applications, Université de Tlemcen, 2014.
- [22] Youcef.Irmouli, " Etude de systèmes de finitions pour bois : application de nouvelles formulations, vieillissement et amélioration des performance" , Thèse de Doctorat, France, 2007.
- [23] D. Kim, A.B. Scranton, J.W. Stansbury, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol.47, (2009),1429.
- [24] <https://pslc.ws/french/acrylate.html>
- [25] <http://opeslimited.com/chemicals/hydroxyethyl-acrylate/>
- [26] A. G. Andreopoulos, "Biomaterials", Vol.10, 101-104, 1989.
- [27] <https://polymerdatabase.com/polymers/Poly2-hydroxyethyl%20acrylate.html>.
- [28] J. Majault. "Textiles chimiques, fibres modernes". Editions Eyrolles;161 ,1961.
- [29] M. Dore, "Chimie des oxydants et traitement des eaux" , Edition Paris, 1989.
- [30] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber "hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides Ti(OR)₄ " 2000, 167:51–8.
- [31] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann. Photochem.Photobiol. A: Chem. 158, 2003.
- [32] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. "Chimie des couleurs et des odeurs. Culture et technique". Edition Nantesn, 1999.
- [33] A. Anliker. " Ecotoxicol.Environ.Safety" Vol.3, 59-74, 1979.

- [34] K.T. Chung, G.E. Fulk, A.W. Andrew. "Appl Environ Microbiol", 641-8 ,1981.
- [35] H. Zollinger. "Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments". VCH Publications, 1991.
- [36] IARC, "World Health Organization International Agency for research on cancer " ,1982.
- [37] C. Mariaud, "Spectroscopie UV - Visible Activités 6", Editions Hatier,2012.
- [38] S. Chierici, "Chimie expérimentale" Fascicules de TP de chimie organique, 2006.
- [39] M. KhairudDahri, M. RaziqRahimiKooch, L.B.L. Lim, "Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Artocarpusheterophyllus (Jackfruit) Seed as an Adsorbent", American Chemical Science Journal 15 ,2016.
- [40] E. Horakova, V. Vyskocil, J. Barek,Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions, MonatsheftefürChemie - Chemical Monthly 147 , 119–126 ,2016.
- [41] L. Robel. "Opération unitaire (Adsorption)", Techniques de l'ingénieur, 1989.
- [42] F. Edeline. "L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie". Edition Cebdoc lavoisier 1992.
- [43] C.E. Chitour. "Physicochimie des surfaces" , Offices des publications universitaires, 87-100,2004.
- [44] F. Bouchemal, S. Achour. "Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain " , Laryss Journal, Vol.6, 81-9 2007.
- [45] C. Cardot. "Génie de l'environnement, le traitement de l'eau procédé physico-chimiques et biologique, cours et problèmes résolus", Edition Ellipses, 1999.
- [46] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, "Spectrochimie moléculaire", Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, 1977.
- [47] Abranyi A., Szazdi L., Pukanszky B., Vancso J., Pukanszky B., "Formation and Detection of Clay Network Structure in Poly(propylene)/Layered Silicate Nanocomposites ", Macromol. Rapid Commun., 27: 132–135, 2006.
- [48] J. GHANBAJA Microscope électronique à transmission et ses techniques d'analyses, Faculté des sciences, Nancy, 2008.
- [49] Thevenon A. Relations structure/propriétés thermomécaniques élongationnelles de films polymères thermoplastique. Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard Lyon 2, 2012, 236p.
- [50] Anne Sophie Bernard . "Techniques expérimentales en Chimie", Dunod, 2012.
- [51] A. D. McNaught , A. Wilkinson , "Compendium of Chemical Terminology", 2nd Edition, 1997.

- [52] B. Dali Youcef, "Caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [53] A. Dufresne, "Les nanotechnologies dans l'industrie papetière - Propriétés de gonflement", NM3500 Vol 1 ,2010.
- [54] Elif Vargun, "Polymerization and characterization of 2-hydroxyethyl acrylate ", Department of Polymer Science and Technology, 2003.