

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*Ministère de l'Enseignement supérieur  
et de la Recherche Scientifique*

**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES INDUSTRIELS**



*Mémoire de fin d'études*

*En vue de l'obtention du diplôme de master II en génie des procédés*

*Option: Procédés Organiques et Macromoléculaires*

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MEMBRANES A BASE  
DE BLEND  
(POLYVINYLALCOOL/CARBOXYMETHYLCELLULOSE)  
POUR APPLICATION EN ADSORPTION DES COLORANTS  
CATIONIQUES**

Réalisé par : M<sup>elle</sup> CHENIA LYNDA

Soutenu le: 10 Juillet 2017

Devant le jury composé de:

M <sup>r</sup> HACHEMI .M	(Professeur)	Président	UMBB
M <sup>r</sup> AKSAS.H	(MCA)	Examineur	UMBB
M <sup>me</sup> OUSLIMANI. N	(MCA)	Examinatrice	UMBB
M <sup>me</sup> GHEMATI. DJ	(MCA)	Promotrice	UMBB

Année universitaire: 2016/2017

# Remerciements

*En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.*

*Je voudrai témoigner de mes remerciements et mes gratitudes à ma promotrice M<sup>me</sup> Ghematí. Dj, maître de conférence (A) à l'UMBB, de m'avoir encadré, pour la confiance qu'il ma accordée, pour le temps précieux qu'il m'a consacré, son assistance, sa disponibilité, sa compréhension et ses conseils qui m'ont beaucoup aidé à réaliser ce travail.*

*Je suis sensible à l'honneur que me fait Mr Hachemi .M, profrsseur et doyen de faculté des sciences de l'ingénieur, pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordée, et ses encouragements. Et pour d'avoir accepté de présider le jury..*

*Mes remerciements aussi à Mr Aksas.H, chef département de génie des procédés organiques, qui m'a aidé dans mon école de carrière à l'université des sciences de l'ingénieur, et M<sup>me</sup> Ouslimani .N, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à M<sup>me</sup> Deboub .D qui s'appelle Hayat,technicienne de laboratoire chimie organique (B 2.4) pour son aide, ses conseils, je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour les encouragements.*

*Je remercie également laborantine M<sup>elle</sup> Ait taher .M, de laboratoire chimie organique (B 2.9).*

*Mes vifs remerciements aussi à M<sup>elle</sup> Bouguettaya.N, technicienne de laboratoire LTMFP.*

*Merci aussi à tous les enseignants du département de génie des procédés organiques.*

*Sans oublier ceu qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédier ce travail :*

*A ceux qui m'ont donnée la vie, la lumière de mes yeux mes parents .*

*Egalement ma mère , je ne trouve pas le mot que vous traversez votre position dans mon cœur , ma chère et la plus précieuse que dieu m'a donné , merci pour debout à côté de moi et encourage moi dans mon école de carrière et pour votre soutien moral pour moi, je prie Dieu que vous protège et vous soutient la santé et la tranquillité d'esprit.*

*Cher à ma tante Malika*

*A mes très chères frères BOUALEM, HATEM, BACHIR et YACINE.*

*A mes très chères sœurs NABILA, HALIMA, LINA et LOUBNA.*

*A toute ma famille, et A toute personne que j'aime et qui m'aime.*

*A ma chère amie HANANE que je ne pourrai oublier les jours de notre enfance, et tous les moments de joies et de peines qu'on passé ensemble et sa petite famille.*

*A toutes mes amies : HANANE, NADJIA, BOUCHRA et CHAHRA*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la Réalisation de ce travail et à tous les groupes MGPO 15 soyez assurés que vos nomes sont gravés dans mon cœur en lettres d'or mieux que l'encre sur papier.*

*LYNDA*

# *Sommaire*



## Sommaire

REMERCIEMENTS

DEDICACE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

INTRODUCTION GENERAL..... 1

### *Première partie : Etude bibliographique*

#### **Chapitre I : Généralités sur les biopolymères**

I.1. Les biopolymères .....	3
I.1.1. Définition .....	3
I.1.2. Différent types de biopolymères .....	3
I.1.3. Les caractéristiques de biopolymères.....	4
I.1.4. Les applications de biopolymères .....	6
I.2. Exemples des biopolymères .....	7
I.2.1. Le polyvinylalcool (PVA).....	7
I.2.1.1. Définition.....	7
I.2.1.2. Obtention du polyvinyle alcool (PVA).....	8
I.2.1.3. Les propriétés du polyvinyle alcool.....	10
I.2.1.4. Les applications du polyvinyle alcool .....	10
I.2.2. Le carboxyméthyl cellulose (CMC).....	11
I.2.2.1. Définition.....	11
I.2.2.2. Obtention du carboxyméthyl cellulose(CMC) .....	12
I.2.2.3. Les propriétés du carboxyméthyl cellulose .....	13
I.2.2.4. Les applications du carboxyméthyl cellulose(CMC) .....	13
I.3. Mélanges de polymères .....	14
I.3.1. Définition .....	14
I.3.2. Classification des mélanges de polymères .....	14
I.3.3. L'importance des mélanges de polymères .....	14

## *Sommaire*

---

I.4. Les membranes polymères .....	15
I.4.1. Définition .....	15
I.4.2. Les différents types de membranes .....	15
I.4.3. Les procédés membranaires .....	15
<b>Chapitre II : Phénomène d'adsorption</b>	
II.1. Généralités sur l'adsorption .....	16
II.1.1. Définition .....	16
II.1.2. Les types d'adsorption .....	17
II.1.2.1. Adsorption physique .....	17
II.1.2.2. Adsorption chimique .....	17
II.1.3. Cinétique d'adsorption.....	18
II.1.4. Les mécanismes d'adsorption .....	19
II.1.5. Les facteurs influençant l'adsorption .....	20
II.1.6. Capacité d'adsorption .....	21
II.1.7. Isothermes d'adsorption .....	22
II.1.7.1. Modèles d'isothermes .....	22
II.1.7.2. Les types d'isotherme.....	25
II.1.7.3. Classification des isothermes d'adsorption.....	27
II.1.8. Les adsorbants.....	28
II.1.8.1. Porosité et surface spécifique .....	28
II.1.8.2. Principaux types d'adsorbants.....	29
II.1.9. Applications industrielles de l'adsorption .....	29
II.2. Les colorants.....	30
II.2.1. Définition des colorants .....	30
II.2.2. Classification des colorants.....	31
II.2.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux .....	31

## *Deuxième partie : Etude expérimentale*

### **Chapitre III : Matériels et méthodes**

III.1. Introduction .....	33
III.2. Produits utilisés .....	33
III.3. Méthodes de synthèse .....	35

## *Sommaire*

---

III.3.1. Préparation des membranes PVA pur réticulé avec le glutaraldéhyde.....	35
III.3.2. Préparation des membranes réticulées à base des mélanges PVA/CMC .....	36
III.4. Méthodes de caractérisation des membranes .....	38
III.4.1. Caractérisation physico-chimique par (FTIR) .....	38
III.4.2. Caractérisation thermique par DSC .....	38
III.4.3. Caractérisation mécanique.....	39
III.5. Etude du comportement .....	40
III.5.1. Etude du gonflement des membranes .....	40
III.5.2. Etude de l'adsorption de colorant: bleu de méthylène .....	40
III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène .....	41
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>	
IV.1. Caractéristiques des membranes .....	42
IV.1.1. Caractérisation Physico-chimique par FTIR .....	42
IV.1.2. Caractérisation thermique par DSC.....	44
IV.1.3. Caractérisation mécanique .....	45
IV.2. Etude du gonflement des membranes .....	46
IV.3. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA (100%), PVA/CMC (80 /20) et PVA/CMC (50 /50).....	47
IV.3.1. La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène .....	47
IV.3.2. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène en fonction de temps .....	48
IV.3.3. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène en fonction de pH.....	50
IV.4. Détermination des isothermes d'adsorption.....	52
IV.4.1 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% .....	53
IV.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA /CMC (50/50) .....	56
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	60
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE</b>	

## Liste des figures

### CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b> :Organigramme des différentes familles de biopolymères.....	4
<b>Figure I.2</b> :Structure chimique de PVA .....	4
<b>Figure I.3</b> :Tautomérisation du vinyle alcool en acétaldéhyde.....	8
<b>Figure I.4</b> :Préparation du polyvinyle alcool par Transestérification / Saponification.....	9
<b>Figure I.5</b> :Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse .....	9
<b>Figure I.6</b> :Préparation du polyvinyle alcool par Aminolyse.....	9
<b>Figure I.7</b> :Structure chimique du polyvinyle alcool (PVA).....	10
<b>Figure I.8</b> :Structure chimique de CMC .....	12
<b>Figure I.9</b> :Schéma réactionnel de la carboxyméthylation de la cellulose.....	12
<b>Figure I.10</b> les différents procédés membranaires .....	15

### CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b> :Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide .....	16
<b>Figure II.2</b> :Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain .....	18
<b>Figure II.3</b> :Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....	19
<b>Figure II.4</b> :Isotherme d'adsorption: modèle de Langmuir .....	24
<b>Figure II.5</b> :Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.....	25
<b>Figure II.6</b> :Allure des isothermes selon Brunauer et al .....	26
<b>Figure II.7</b> :Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et Smith .....	27
<b>Figure II.8</b> :Représentation schématique des différents types de pores.....	28

### CHAPITRE III

<b>Figure III.1</b> : Réaction du PVA avec le glutardaldéhyde catalysée en milieu acide .....	36
<b>Figure III.2</b> :Méthode de préparation des membranes polymères .....	37
<b>Figure III.3</b> :Diverses membranes obtenues .....	38

## *Liste des figures*

---

<b>Figure. III.4 :</b> L'éprouvette des tests de traction avec les dimensions: A : 100mm, B : 10mm....	39
<b>CHAPITRE VI</b>	
<b>Figure IV.1 :</b> Spectre infrarouge de PVA (100%) réticulé avec le glutaraldéhyde .....	42
<b>Figure IV.2 :</b> Spectre infrarouge de CMC (100%) .....	43
<b>Figure IV.3 :</b> Spectre infrarouge de PVA/ CMC (50/50) réticule avec le glutaraldéhyde.....	43
<b>Figure IV.4 :</b> Thermogrammes DSC obtenus lors du premier balayage pour les membranes .....	44
<b>Figure IV.5 :</b> Courbes de contrainte-déformation des membranes : PVA pur, PVA80/CMC20, PVA50/CMC50 .....	45
<b>Figure IV.6 :</b> Courbes du gonflement des membranes PVA (100%), PVA/ CMC (80 /20), PVA/CMC (50 /50) .....	46
<b>Figure IV.7 :</b> Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène .....	47
<b>Figure IV.8 :</b> Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes en fonction de temps (0.1 g, pH=6, T=22°C).....	48
<b>Figure IV.9 :</b> Les prélèvements effectués au cours du temps .....	49
<b>Figure IV.10 :</b> Isotherme d'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le PVA à différents pH (0.1 g, T=22°C, Ci=62.5mg/l).....	50
<b>Figure IV.11 :</b> Isotherme d'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le PVA/CMC 80/20 à différents pH (0.1 g, T=22°C, Ci=62.5mg/l).....	50
<b>Figure IV.12 :</b> Isotherme d'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le PVA/CMC 50/50 à différents pH (0.1 g, T=22°C, Ci=62.5mg/l).....	51
<b>Figure IV.13 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA(100%) selon le modèle de Langmuir à pH =3 .....	53
<b>Figure IV.14 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA(100%) selon le modèle de Freundlich à pH =3 .....	53
<b>Figure IV.15 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA(100%) selon le modèle de Langmuir à pH =6 .....	54
<b>Figure IV.16 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA(100%) selon le modèle de Freundlich à pH =6 .....	54

## *Liste des figures*

---

<b>Figure IV.17 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA(100%) selon le modèle de Langmuir à pH =12 .....	55
<b>Figure IV.18 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA (100%)selon le modèle de Freundlich à pH =12 .....	55
<b>Figure IV.19 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA /CMC (50/50) selon le modèle de Langmuir à pH =3.....	56
<b>Figure IV.20 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC(50/50) selon le modèle de Freundlich à pH =3 .....	56
<b>Figure IV.21 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC (50/50) selon le modèle de Langmuir à pH =6.....	57
<b>Figure IV.22 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC(50/50) selon le modèle de Freundlich à pH =6 .....	57
<b>Figure IV.23 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC (50/50)selon le modèle de Langmuir à pH =12.....	58
<b>Figure IV.24 :</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC (50/50)selon le modèle de Freundlich à pH =12 .....	58

# *Liste des tableaux*

---

## Liste des tableaux

### CHAPITRE I

<b>Tableau I.1</b> :Domaines d’application des biopolymères.....	7
<b>Tableau I.2</b> :Applications du PVA dans le domaine principal de l’industrie .....	11
<b>Tableau I.3</b> :Applications du CMC dans le domaine principal de l’industrie .....	13

### CHAPITRE II

<b>Tableau II.1</b> :La différence entre l’adsorption physique et chimique .....	17
<b>Tableau II.2</b> :Caractéristiques des principaux adsorbants industriels .....	29
<b>Tableau II.3</b> :Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante.....	31

### CHAPITRE III

<b>Tableau III.1</b> :Caractéristiques de PVA .....	33
<b>Tableau III.2</b> :Caractéristiques de CMC .....	34
<b>Tableau III.3</b> :Caractéristiques de bleu de méthylène .....	34
<b>Tableau III.4</b> :Caractéristiques de Glytaraldehyde.....	35
<b>Tableau III.5</b> :Caractéristiques d’Acide chloridrique HCl.....	35
<b>Tableau III.6</b> :Proportions préparées des mélanges PVA/CMC .....	37

### CHAPITRE VI

<b>Tableau IV.1</b> :Résultats de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	44
<b>Tableau IV.2</b> :Propriétés mécaniques des membranes .....	46
<b>Tableau IV.3</b> :Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l’adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA (100%) .....	59
<b>Tableau IV.4</b> :Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l’adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA/CMC (50/50).....	59

**Liste des abréviations**

<b>CMC</b>	Carboxyméthyl Cellulose
<b>DSC</b>	Calorimétrie à balayage différentielle
<b>FTIR</b>	Infra Rouge à Transformée de Fourier
<b>PHA</b>	Poly (Hydroxy Alkanoate)
<b>PHB</b>	Poly (Hydroxy Butyrate)
<b>PHV</b>	Poly (Hydroxy Valérate)
<b>PVA</b>	Poly (vinyl) alcool
<b>PVAc</b>	Poly (vinyl) acétate
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b><math>\sigma</math></b>	Contrainte à la rupture
<b><math>\epsilon</math></b>	Déformation à la rupture

*Introduction  
générale*



### **INTRODUCTION**

L'utilisation accrue de certains produits chimiques d'origine industrielle ou médicale est à la base de nombreux cas de pollution des eaux, des sols, de l'air ou d'intoxication accidentelles ou volontaires, et suscite à l'heure actuelle une attention particulière à l'échelle mondiale.

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter, car les colorants synthétiques ont une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradables, donc ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, pour cela, il est nécessaire d'éliminer ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter les effluents industriels. Parmi ces techniques, l'adsorption qui est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, biodégradables, fabriqués à partir des sources naturelles,

Ces dernière année, la technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation, de plus en plus d'importance dans le domaine du traitement de l'eau et ce n'est pas sans raison qu'elles sont considérées aujourd'hui comme la technologie du futur. Les raisons en sont évidentes: elles assurent une épuration à la fois efficace et respectueuse de l'environnement, qui se fait quasiment sans aucune utilisation de produits chimiques.

L'objectif de notre travail de fin d'étude est la préparation des adsorbants à base de bio polymères, ces adsorbants sont des membranes à base de polyvinylalcool réticulé avec le glutardaldéhyde, et afin d'augmenter le taux d'adsorption de ces membranes, nous avons essayé d'introduire une nouvelle fonction à travers l'association avec un autre polymère qui est le carboxyméthyl cellulose (CMC) en formant une membrane à base de blend PVA/CMC.

La synthèse a été confirmée par analyse FTIR, puis l'étude du comportement à savoir le gonflement dans l'eau distillée, la cinétique d'adsorption d'un colorant cationique « le bleu de méthylène » en fonction du temps de contact et de pH de milieu a été réalisée.

Ce travail a été réalisé afin d'obtenir un adsorbant à base de biopolymères applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents industriels. Ces biopolymères sont moins chers, et non ne sont pas toxiques sur l'environnement.

Le présent manuscrit est organisé en deux parties, une introduction générale et une conclusion complétant le document.

- Une étude bibliographique, composée de deux chapitres:
  - ✓ Le premier chapitre présente des généralités sur les biopolymères: définition, classification, propriétés, leur domaine d'application, ainsi que leurs propriétés. Ainsi le mélange de polymères et les membranes de séparation.
  - ✓ Le deuxième chapitre comporte en premier lieu le phénomène d'adsorption, les types, la classification et le domaine d'application de l'adsorption. En second lieu, les colorants, leur classification et leurs impacts environnementaux.
- Une étude expérimentale concerne la démarche expérimentale utilisée pour la préparation des membranes à base PVA réticulé puis à base de mélange de biopolymères PVA/CMC, la caractérisation, l'étude du gonflement, et enfin l'utilisation de ces derniers dans l'adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène), en fonction de différents paramètres.

*Etude  
bibliographique*



*Chapitre I*  
*Généralité sur les*  
*Biopolymères*

## **I.1. Les biopolymères :**

### **I.1.1. Définition :**

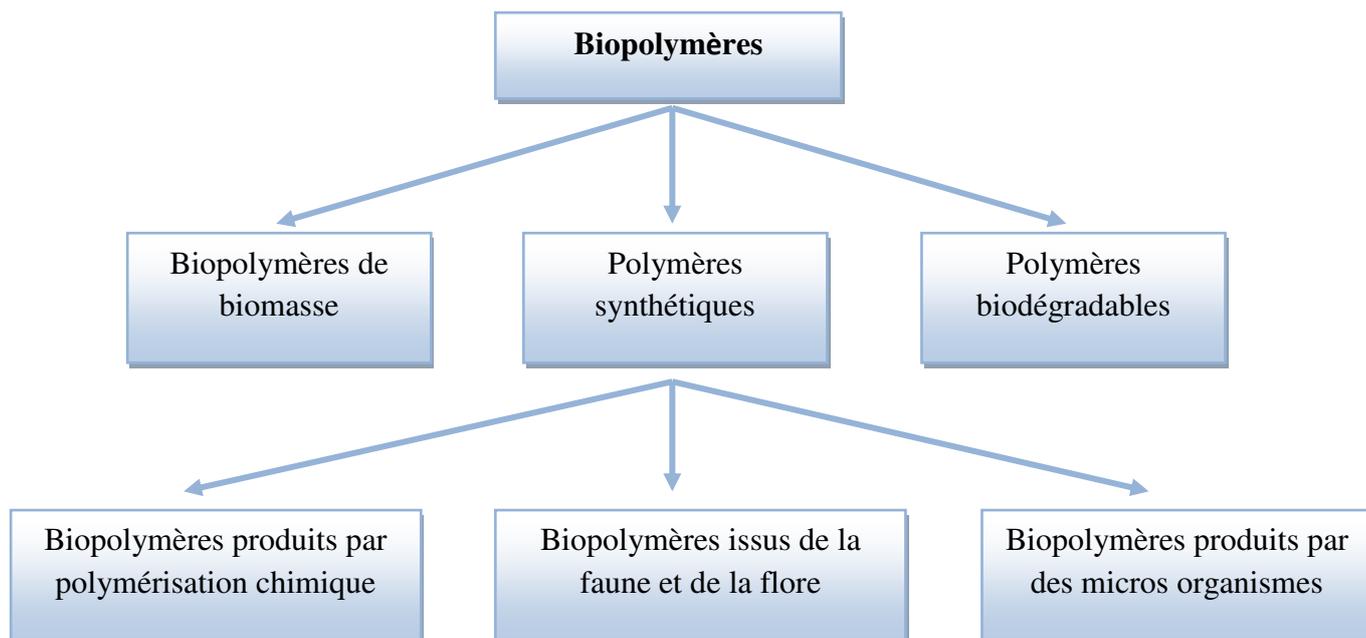
Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables de plantes, d'animaux, d'algues, ou fongiques, etc. [1].

Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [2]. Elles peuvent constituer à l'avenir des solutions intéressantes pour remplacer les emballages en plastique (sac plastique) consommateurs de pétrole, et non biodégradable.

### **I.1.2. Différents types de biopolymères :**

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes (Figure I.1) :

- **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **Biopolymères de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes :
  - ✓ Biopolymères issus de la faune et la flore : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines.....etc
  - ✓ Biopolymères produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée des PLA (acide polylactique).
  - ✓ Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (PHA, PHB, PHV)[3].



**Figure I.1 :** Organigramme des différentes familles de biopolymères [3].

### I.1.3. Les caractéristiques de biopolymères :

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés [2].

#### ➤ La biodégradabilité

A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$  en présence d'oxygène (ou à la formation de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , et d' $\text{H}_2\text{O}$  en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse.

La biodégradation d'un biopolymères dépend de différents facteurs que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

✓ **Les paramètres physico-chimiques :** Du milieu de dégradation : La température favorise l'activité microbienne ; la teneur en eau du milieu doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer. Le pH, la présence d'oxygène et l'action des UV vont également influencer sur le phénomène. On comprend aisément que la dégradation ne sera pas la même dans un désert, en haute montagne ou dans un marécage.

✓ **Les paramètres microbiologiques :** selon le matériau considéré, la nature et l'abondance des micro-organismes présents sur le site vont avoir un impact sur la vitesse de dégradation.

✓ **La structure chimique et la morphologie du polymère :** Constituant le matériau un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieure à celle d'un matériau massif et dense. Pour être conformes aux normes et respecter les temps de dégradation imposés, certains produits ne peuvent parfois pas dépasser quelques dizaines de microns d'épaisseur. La cristallinité du polymère, qui dépend de sa structure mais aussi des conditions de mise en œuvre, a également une influence sur sa biodégradabilité.

Les plastifiants et autres additifs vont également modifier les caractéristiques du matériau et influencer sur son aptitude à la biodégradation.

#### ➤ **Perméabilité à la vapeur d'eau**

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes, ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur.

Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [2].

#### ➤ **Biocompatibilité et biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs: ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle [4].

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques.

### ➤ **Propriétés chimiques**

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile.

La présence de certaines instaurations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications. Dans l'exemple du PLA, suivant la proportion des formes L et D, la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme **L** présente une structure semi-cristalline par exemple tandis qu'un PLA contenant moins de 93 % de forme L possède une structure amorphe [2].

#### **I.1.4. Les applications de biopolymères :**

Les biopolymères sont utilisés dans plusieurs domaines d'application comme détaillé dans le Tableau I.1.

Tableau I .1: Domaines d'application des biopolymères [1].

Domaines	Exemples
Application médicales	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Systèmes à libération contrôlée de substances actives ;</li> <li>✓ Impacts en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ;</li> <li>✓ Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments ;</li> <li>✓ Fils chirurgicaux résorbables ;</li> <li>✓ Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;</li> <li>✓ Pour assurer la répartition de tissus ;</li> <li>✓ Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein...)</li> </ul>
Applications agricoles	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ La libération contrôlée de pesticides de nutriments ;</li> <li>✓ Le conditionnement de sols ;</li> <li>✓ La protection de graines ;</li> <li>✓ La protection de plants ;</li> <li>✓ Cependant, les plastiques dégradables présentent un intérêt pour le compost ;</li> <li>✓ Films de paillage agricoles ;</li> <li>✓ Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture ;</li> <li>✓ Godets pour plants.</li> </ul>
Emballage	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Les propriétés physiques requise d'un emballage dépendent aussi bien de ce emballé que de ses conditions de stockage.les matériaux d'origine biologique sont des matériaux dérivés de ressources renouvelables et sont utilisés pour des applications dans le domaine alimentaire ;</li> <li>✓ Emballage alimentaire ;</li> <li>✓ Emballage industriels.</li> </ul>

## I.2. Exemples des biopolymères :

### I.2.1.Le polyvinylalcool(PVA):

#### I.2.1.1. Définition:

Le polyvinyle alcool (PVA) de structure  $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$ , a été découvert pour la première fois en 1924 par les scientifiques allemands Hermann et Haehnel. C'est un polymère

semi cristallin, hydrosoluble, synthétique biodégradable d'origine pétrolière [5]. Il est obtenu au stade industriel par hydrolyse directe d'acétate de polyvinyle (PVAc) dans l'éthanol avec l'hydroxyde de potassium. Il est soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éthanol, mais insoluble dans d'autres solvants organiques [6].

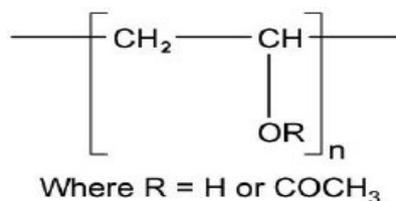


Figure I.2: Structure chimique de PVA [6].

### I.2.1.2. Obtention du polyvinyle alcool (PVA):

Le polyvinyle alcool ne peut pas être synthétisé directement à partir de son monomère vinyle alcool, cela est dû à l'instabilité du vinyle alcool qui se tautomérisent en acétaldéhyde plus stable (Figure I.3) [7].

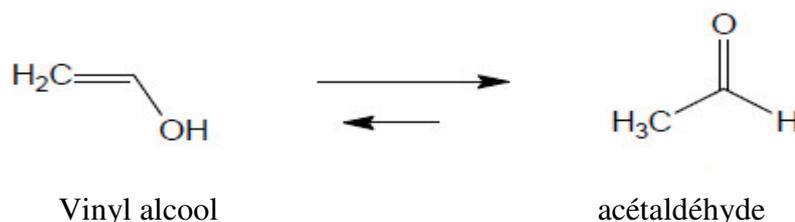


Figure I.3: Tautomérisation du vinyle alcool en acétaldéhyde [7].

Le polyvinyle alcool est souvent synthétisé en deux étapes comme suite:

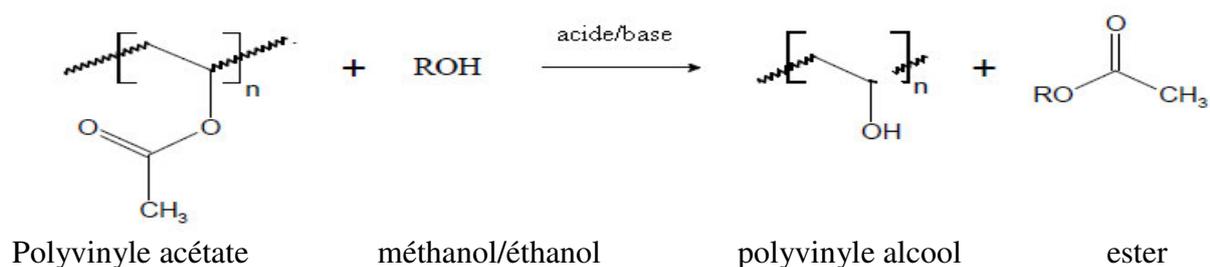
- La première étape, implique la synthèse du poly (vinyle ester) (PVEst) approprié.
- La deuxième étape consiste en l'hydrolyse du PVEst au PVA.

Le PVEst est transformé en PVA par différentes techniques:

- Transestérification /saponification ..... (Figure. I.4)
- Hydrolyse..... (Figure. I.5)
- Aminolyse ..... (Figure. I.6)

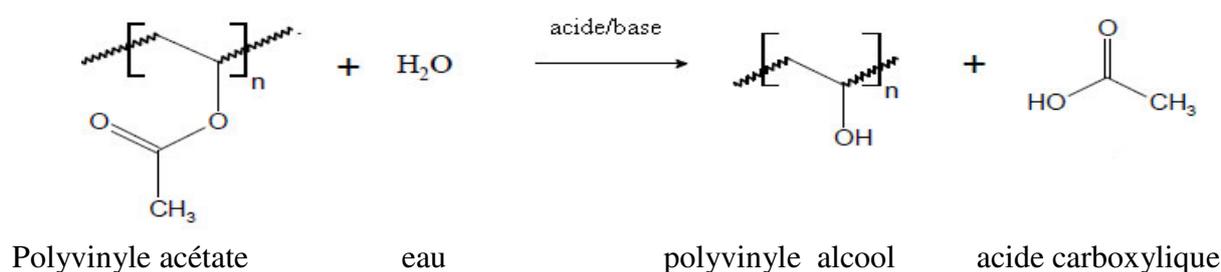
La saponification et l'hydrolyse peuvent utiliser soit des catalyseurs basiques tels l'hydroxyde de sodium ou de potassium, soit des catalyseurs acides tels que l'acide sulfurique.

## a) Transestérification /saponification



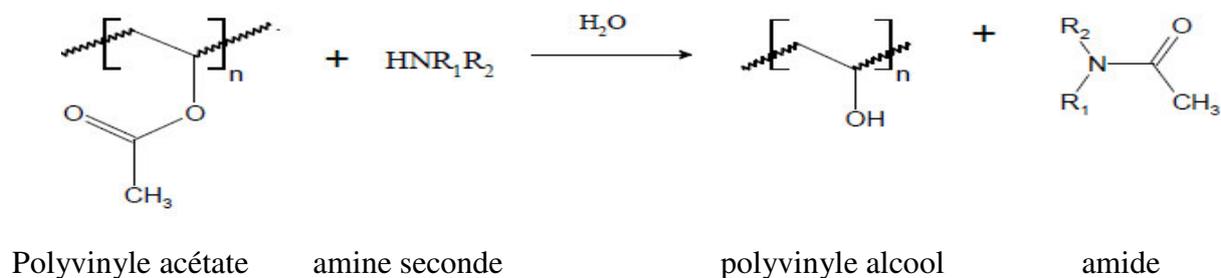
**Figure I.4:** Préparation du polyvinyle alcool par Transestérification / Saponification [7].

## b) Hydrolyse



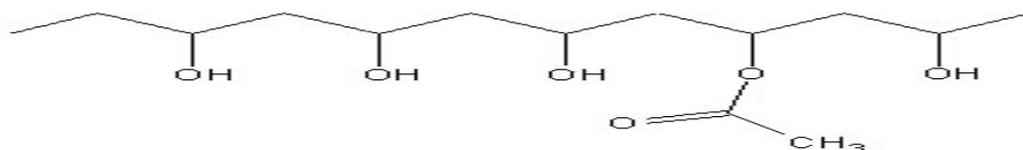
**Figure I.5 :** Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse [7].

## c) Aminolyse



**Figure I.6 :** Préparation du polyvinyle alcool par Aminolyse [7].

Industriellement, le polyvinyle alcool est obtenu par l'hydrolyse du polyacétate de vinyle synthétisé par polymérisation radicalaire en masse, en solution, ou en suspension. Le PVA présente une structure atractique (les groupements hydroxyles ont une orientation aléatoire). En fonction du degré d'hydrolyse une certaine quantité du groupement acétate peut rester liée à la chaîne polymère (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Structure chimique du polyvinyle alcool (PVA) [7].

### I.2.1.3. Les propriétés du polyvinyle alcool :

Le polyvinyle alcool présente plusieurs caractéristiques tels que :

- Le polyvinyle alcool est un excellent candidat pour la formation de film adhérent.
- Son caractère hydrophile fait du polyvinyle alcool une bonne barrière aux huiles, aux graisses et aux solvants organiques.
- Il est non toxique et inodore, avec une mise en œuvre facile.
- Il est caractérisé par une faible perméabilité aux gaz comme à l'oxygène et à la vapeur d'eau.
- En revanche ce polymère est sensible à l'humidité, est ne résiste pas à la température supérieure à 220 °C [8,9].
- Les unités vinyles acétates étant hydrophobes et les unités vinyles alcools étant hydrophiles, donc le PVA présente un comportement amphiphile [10].
- La dégradabilité: elle dépend du groupement acétate résiduel. Le mécanisme de biodégradation se produit généralement par une réaction en deux étapes:-la première étape de la biodégradation concerne l'oxydation enzymatique du groupe alcool secondaire du PVA en groupe cétone, la deuxième est l'hydrolyse des groupes cétones qui conduit à une rupture des liaisons. La biodégradation du PVA est influencée par la configuration stéréochimique des groupes hydroxyles du PVA, la forme isostatique étant plus facilement dégradée [11].
- En effet le polyvinyle alcool est le seul polymère vinylique réellement biodégradable puisqu'il se transforme totalement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sous l'effet de multiples bactéries et selon un mécanisme complexe [12].

### I.2.1.4. Les applications du polyvinyle alcool :

Le polyvinyle alcool est utilisé dans une large gamme d'application industrielle, médicale, et alimentaire...etc (Tableau I.2) [9].

Tableau I .2 : Applications de PVA dans le domaine principal de l'industrie.

Domaines	Exemples
<b>Applications industrielles</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Le PVA est utilisé comme agent épaississant et agent stabilisateur pour la polymérisation en émulsion et pour d'autres dispersions aqueuses (cosmétique, produit pharmaceutiques) ;</li> <li>✓ Comme agent de démoulage dans la fabrication de stratifiés verre-polyester thermodurcissable ;</li> <li>✓ Son utilisation comme ensimage des files textiles pour la filtration et le tissage, et comme apprêt pour l'encollage des tissus ;</li> <li>✓ Le PVA est utilisé en mélange avec l'amidon pour la fabrication de colles pour papier, tissus ...etc.</li> </ul>
<b>Applications médicales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Le polyvinyle alcool est couramment utilisé dans les dispositifs médicaux ;</li> <li>✓ Le PVA est utilisé dans les lentilles souples de contact, les particules d'embolisation, barrières anti-adhérence des tissus et du cartilage comme artificielle et le ménisque [13].</li> </ul>
<b>Applications alimentaires</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ L'alcool polyvinylique peut être utilisé dans des aliments à haute teneur en humidité afin de conserver le goût global satisfaisant, la texture et la qualité des aliments. Les produits de confiserie peuvent également contenir de l'alcool polyvinylique pour préserver l'intégrité des constituants sensibles à l'humidité [6].</li> </ul>

## I.2.2. Le carboxyméthyl cellulose (CMC) :

### I.2.2.1. Définition :

Le carboxyméthyl cellulose (CMC) a été préparé pour la première fois en 1918 et commercialisé au début des années 1920 dans l'Allemagne [14]. C'est un dérivé de la cellulose naturelle. Le CMC purifié est une substance granulaire blanche grisâtre, présentée en poudre inodore, hydrosoluble, renouvelable, non toxique, Biodégradable et biocompatible. Il ne favorise pas de réactions allergiques chez l'homme. Contrairement à la cellulose, le CMC peut être dissous en eau chaude ou froide. Le CMC est disponible à différents niveaux de viscosité[15].

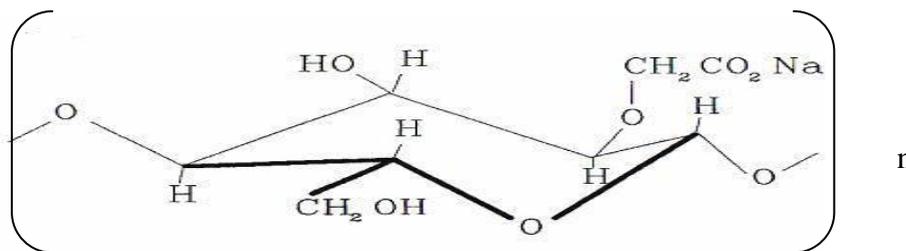


Figure I.8: Structure chimique de CMC [15]

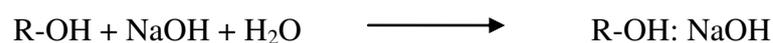
### I.2.2.2. Obtention du carboxyméthyl cellulose (CMC) :

Le carboxyméthyl cellulose de sodium est généralement obtenue par réaction de cellulose pure et d'acide monochloracétique et/ou de monochloracétate de sodium (MCA) en présence de soude caustique, en deux étapes : alcalinisation et étherification.

La soude ayant pour double rôle d'une part de rendre la cellulose réactive par formation d'alcali cellulose, d'autre part de neutraliser l'acide chlorhydrique formé [16].

#### ➤ La première étape « Alcalinisation »

La cellulose est suspendue dans un alcali pour ouvrir la chaîne de cellulose liée, ce qui permet à l'eau d'entrer. Le traitement de l'exposition de la cellulose à la soude caustique consiste à casser les groupes cristallins et à obtenir un complexe alcalin-cellulose, un substrat qui permet d'accéder à la réaction suivante: la carboxyméthylation.



#### ➤ La deuxième étape « Ethérification »

Au cours de cette étape, on fait réagir la cellulose alcaline avec du monochloracétate de sodium pour obtenir de la carboxyméthylcellulose de sodium [17].

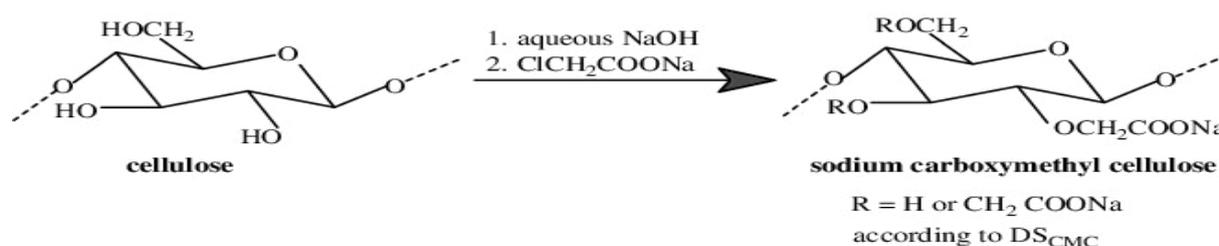


Figure. I.9 : Schéma réactionnel de la carboxyméthylation de la cellulose [18].

**I.2.2.3. Les propriétés du carboxyméthyl cellulose :**

Le carboxyméthyl cellulose a des propriétés comme suite :

- Ayant une propriété de rétention très élevée formant ainsi une pâte très dense, et insoluble dans les solvants organiques ;
- La possibilité d'obtenir une grande viscosité à de basses concentrations, sa capacité à agir en tant qu'épaississant, et en tant qu'agent tensio-actif [15] ;
- Le carboxyméthylcellulose de sodium se dissout aisément dans l'eau froide et dans l'eau chaude [16] ;
- Bonne adhésion avec une extraction facile ;
- Non toxique, non allergénique, biodégradable, fabriqué à moindre coût.

**I.2.2.4. Les applications du carboxyméthyl cellulose(CMC) :**

Le CMC est un polymère à large application comme indiqué dans le tableau I.2.

**Tableau I .3 : Applications de CMC dans le domaine principal de l'industrie [19].**

<b>Industries</b>	<b>Domaines d'applications</b>
Papiers	Additifs internes
Détergents	Blanchisserie- Il contribue à briser la saleté dans les tissus de coton ou d'autres cellulose en créant une barrière de charge négative empêche la saleté de déposer sur la fibre.
Cosmétiques	Dentifrice.
Textiles	Pate d'impression, teinture.
Aliments	Desserts congelés -substitut des matières grasses, du sucre ou encore des œufs dans les crèmes.
Applications médicales	Indiqué contre la sécheresse oculaire, il est utilisé dans la composition de larmes de substitution.

### **I.3.Mélanges de polymères :**

#### **I.3.1. Définition :**

Le mélange de deux ou de plusieurs polymères est un mélange macroscopiquement homogène, représente peut être la manière la plus facile à les modifier de manière à obtenir un résultat voulu.

Les mélanges de polymères ou blends (en anglais), ce sont des mélanges de nature chimique différente. Cependant, ce dernier terme se réfère plutôt aux polymères compatibles, c'est à dire à ceux qui sont capables de former un mélange plus ou moins intime au niveau moléculaire.

Les polymères sont rarement miscibles mais sont souvent associés pour conférer des propriétés spécifiques [20].

La synthèse des mélanges de polymères a beaucoup d'avantage par rapport aux polymères primaires, puisque des caractéristiques spécifiques et des propriétés améliorées peuvent être obtenues systématiquement en variant la composition de ces mélanges.

#### **I.3.2.Classification des mélanges de polymères :**

Les mélanges de polymères peuvent être divisés en trois catégories:

- **Mélanges miscibles (mélanges homogènes de polymères):** un mélange de structure monophasée caractérisé par l'existence d'interaction entre les constituants.
- **Mélanges non miscibles (mélanges hétérogènes de polymères):** mélange caractérisé par l'absence d'interaction entre les constituants ce qui se traduit par des propriétés mécanique très faibles [21].
- **Mélange compatible:** terme utilisé pour les mélanges homogènes à l'œil [22].

#### **I.3.3.L'importance des mélanges de polymères :**

- Les mélanges de polymères ont d'abord été développés, pour améliorer la résistance à l'impact des polymères fragiles [23] ;
- Ils permettent aussi de développer des produits avec une large gamme de propriétés mécaniques, en améliorant les propriétés spécifiques telles que l'impact, la rigidité, la flexibilité, les propriétés barrières et la résistance chimique, etc.....
- En plus, l'amélioration de la performance du produit au besoin selon les spécifications du client, tout en minimisant les coûts de production [24] ;

- Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher [25].

## I.4. Les membranes polymères :

### I.4.1. Définition :

Une membrane de séparation est une barrière qui sépare deux phases et limite le transport de différents espaces chimiques. La membrane peut être symétrique ou asymétrique, homogène ou hétérogène. La séparation dans les procédés membranaires est le résultat des différences dans les vitesses de transport et de l'affinité des espèces chimiques par rapport à la membrane.

### I.4.2. Les différents types de membranes :

- ✓ Filme poreuse;
- ✓ Tissu;
- ✓ Composites (mélange).

### I.4.3. Les procédés membranaires:

Actuellement, il y'a quatre principaux procédés qui sont (figure I.10):

- ✓ La microfiltration 10  $\mu\text{m}$ -100 nm;
- ✓ L'ultrafiltration 100-10 nm;
- ✓ Nanofiltration 10-1 nm;
- ✓ L'osmose inverse <1 nm [26].

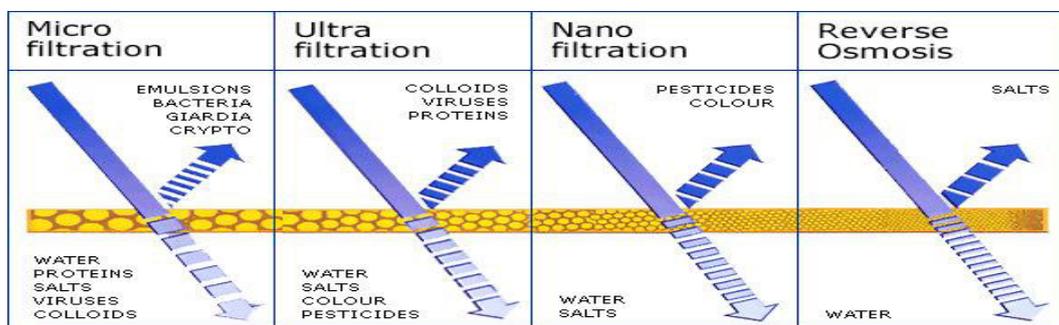


Figure I.10 : Les différents procédés membranaires.

*Chapitre II*  
*Phénomène d'adsorption*

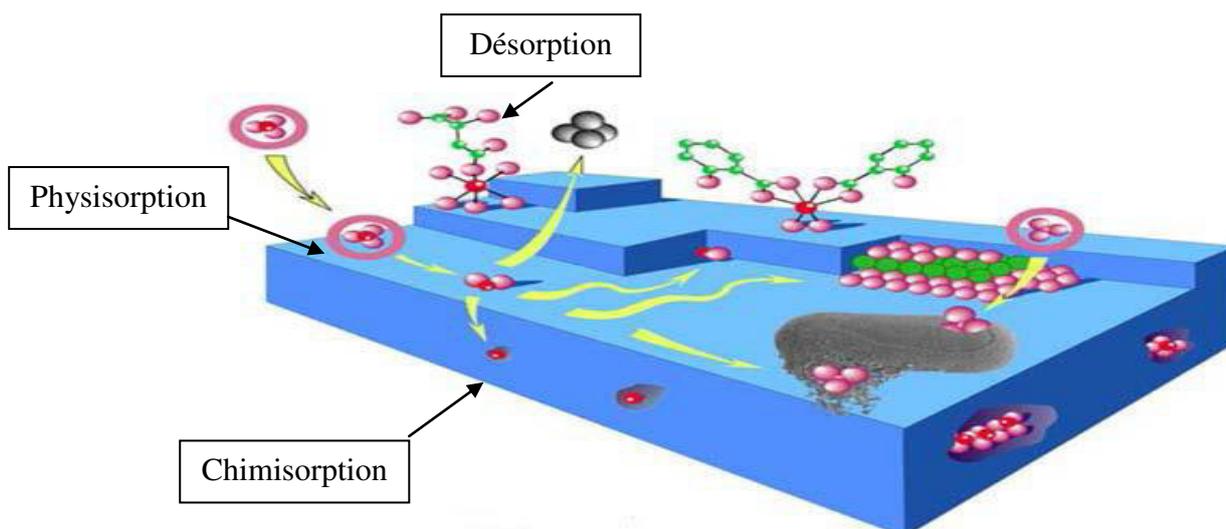
## II.1. Généralités sur l'adsorption:

### II.1.1. Définition :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface [27]. C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). En général, l'adsorption est un phénomène exothermique [28].

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat, il est aussi spontané et provient de l'existence à la surface du solide, des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: Adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption) [29].



**Figure II.1:** Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [30].

**II.1.2. Les types d'adsorption :****II.1.2.1. Adsorption physique :**

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifique (forces de van der Waals), il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40kj/mol)[31]. Elle correspond à un processus réversible et spontané (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption).

**II.1.2.2. Adsorption chimique :**

Dans ce cas l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorption et la surface d'adsorbant. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaire, libérant une énergie plus élevées (40 et 200 KJ/Mol) [31]. Elle correspond une fixation irréversible, est aussi favorisée à température élevée [32].

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant.

**Tableau II.1:** La différence entre l'adsorption physique et chimique [31].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Energie d'adsorption</b>	5à10Kcal/mol	20à100Kcal/mol
<b>Température de processus</b>	Relativement faible composé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<b>Nature de liaison</b>	Physique (Van der Waals)	Chimique
<b>La désorption</b>	facile	Difficile
<b>Energie d'activation</b>	Faible	Elevée
<b>La cinétique</b>	Très rapide	Très Lente
<b>Etat de surface</b>	Formation de multicouche	Formation de monocouche

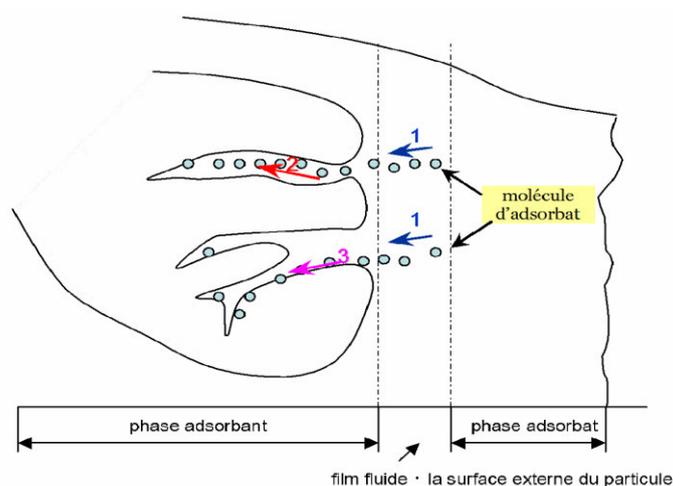
### II.1.3. Cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre relativement rapidement. Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes:

**1-Transfert de masse externe :** (diffusion externe): qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

**2-Transfert de masse interne dans les pores :** (diffusion interne): qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

**3- Diffusion de surface:** Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [33].



**Figure II.2:** Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain (1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface) [33].

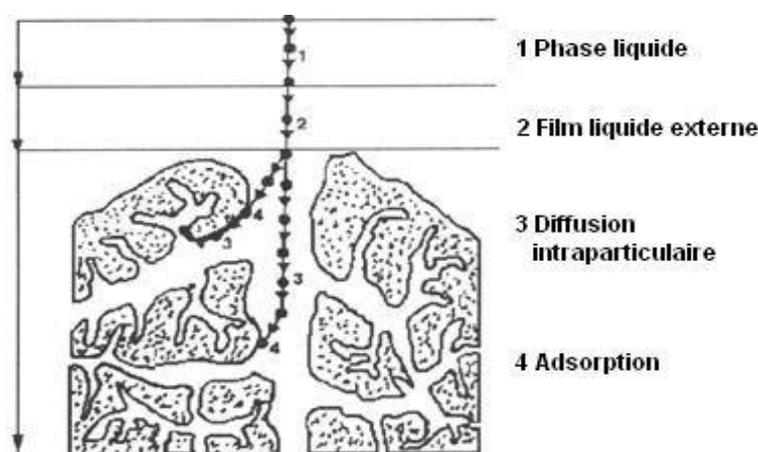
### II.1.4. Les mécanismes d'adsorption :

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide.

Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- ❖ l'adsorption par échange d'ions ;
- ❖ L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons ;
- ❖ L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène ;
- ❖ L'adsorption mettant en jeu l'attraction électronique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Ci-dessous, sont schématisés les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'entrer en interaction avec le solide,



**Figure II.3:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [31].

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

1-Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2-Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3-Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

4-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [31].

**II.1.5. Les facteurs influençant l'adsorption :**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

**a) La température**

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

**b) Nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

**c) Nature de l'adsorbat**

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

**d) Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées en surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

**e) Surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [33].

**f) Le pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

**II.1.6.Capacité d'adsorption :**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc....).La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante:

$$Q = \left( \frac{C_i - C_e}{W} \right) V \quad (\text{II.1})$$

- Q: Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- C<sub>i</sub>: Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.
- C<sub>e</sub> : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.
- V : Volume de la solution (substrat) (litre).
- W : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [34].

**II.1.7. Isothermes d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique.

Elles permettent essentiellement:

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ✓ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ✓ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [34].

**II.1.7.1. Modèles d'isothermes :**

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de Langmuir (1918) et celle de Freundlich (1962):

**a) Isotherme de Langmuir:**

Le modèle Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes:

- ✓ L'adsorption se produit sur des centres actifs déterminés;
- ✓ Un centre actif ne peut fixer qu'une seule molécule d'adsorbat;
- ✓ Le nombre de centre actif à la surface de solide est constant;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [35].

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \text{ (II.2)}$$

Avec:

- $Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant «capacité d'adsorption » ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- $C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;
- $a$  : Capacité d'adsorption à la saturation ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);
- $b$  : Coefficient d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

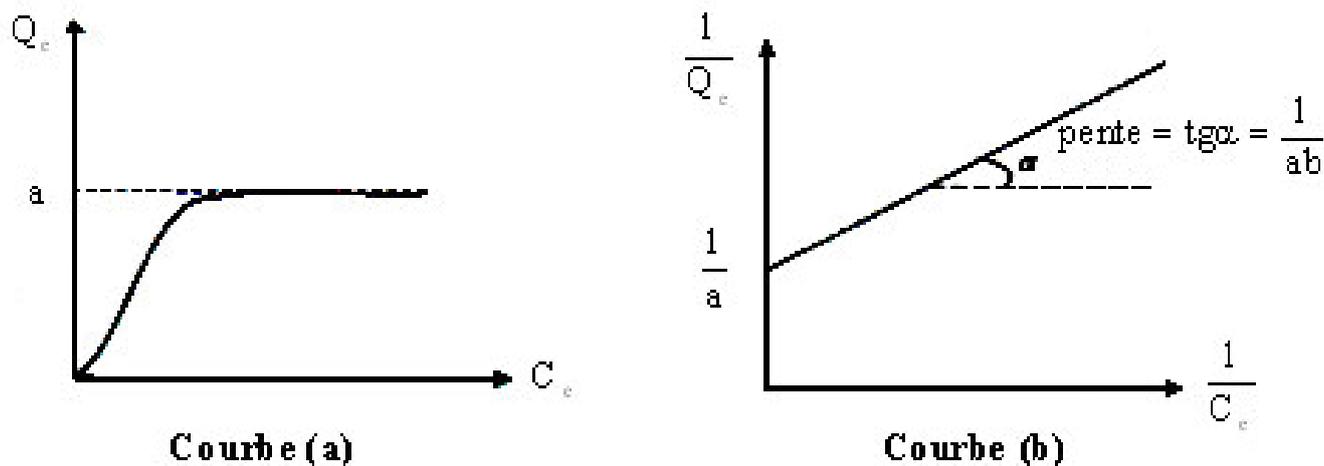
$a \cdot b = K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L.g}^{-1}$ ) ;

La linéarisation de l'équation (II.2) conduit à l'équation suivante:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad (\text{II.3})$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure II.4). Les valeurs des constantes  $a$  et  $b$  peuvent être calculées par la méthode des moindres carrées ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de  $a$  peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par  $Q_e = f(C_e)$  qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b) [36].



**Figure II.4:** Isotherme d'adsorption: modèle de Langmuir a) Courbe expérimentale, b) Modélisation  $Q_e=f(C_e)$ [36].

#### b) Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [37]:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.4})$$

Où :

- $Q_e$  : Capacité d'adsorption en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );
- $K_f$ : Constante de Freundlich;
- $\frac{1}{n}$ : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

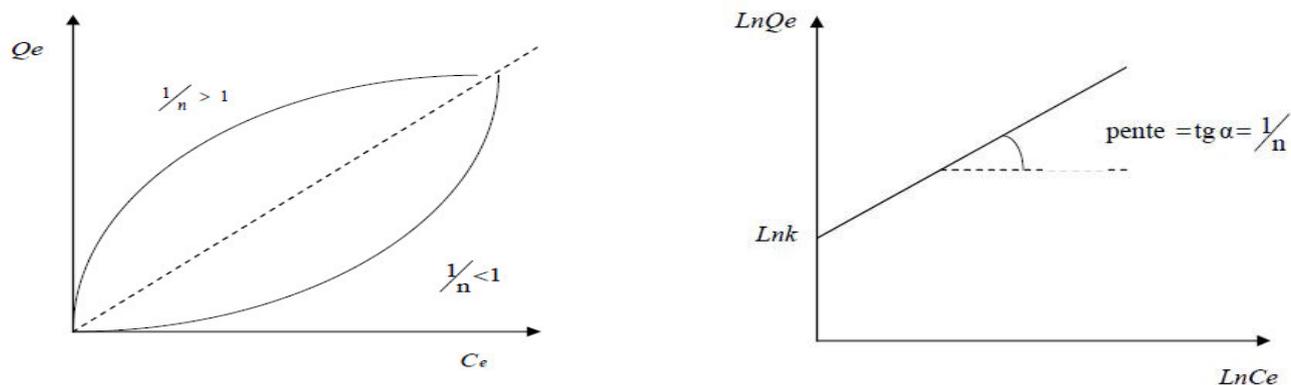
La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.5})$$

Cela permet la détermination de  $K_f$  et de  $\frac{1}{n}$ , en représentant:

$$\ln Q_e = f(\ln C_e) \quad (\text{II.6})$$

Voir la figure b ci-dessous:



a) Courbe expérimentale,  $Q_e=f(C_e)$  b) linéarisation  $\ln Q_e=f(\ln C_e)$

**Figure II.5:** Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich [37].

On note que pour:

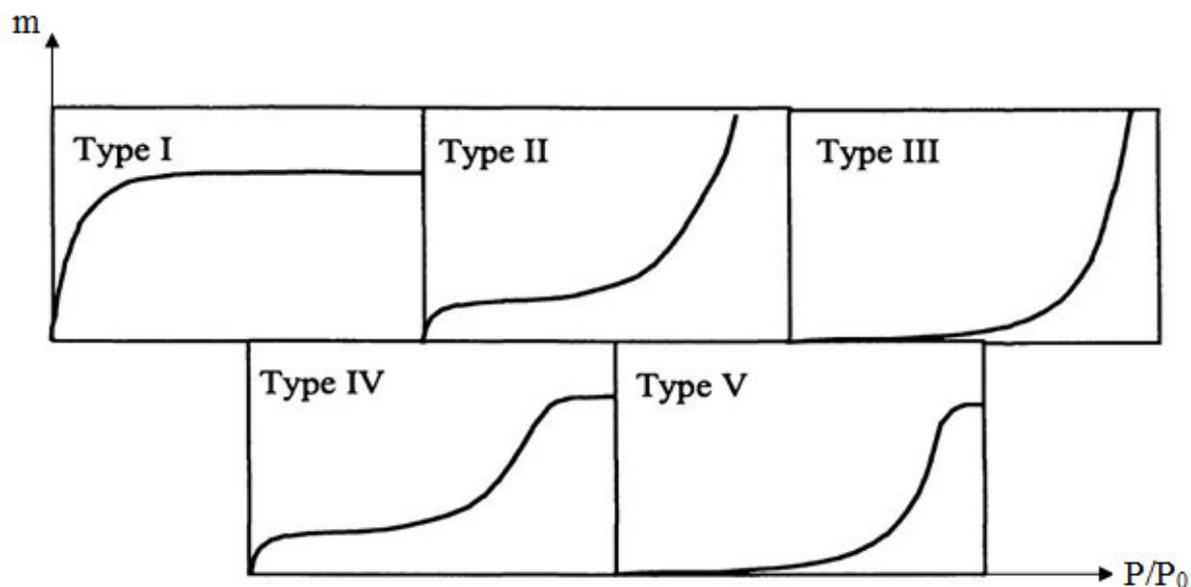
- $\frac{1}{n} > 1$ , On a une forte adsorption.
- $\frac{1}{n} < 1$ , on a une faible adsorption [37].

### II.1.7.2. Les types d'isotherme:

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui à température constante donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [38].

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux [49]:



**Figure II.6:** Allure des isothermes selon Brunauer et al [40].

$$X = P / P_0 ;$$

- P : pression à l'équilibre;
  - $P_0$  : pression de vapeur saturante;
  - m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.
- Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbé et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- Les isothermes de type II correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses, ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- Les isothermes de type III, cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant, et des interactions adsorbé-adsorbé relativement fortes.
- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

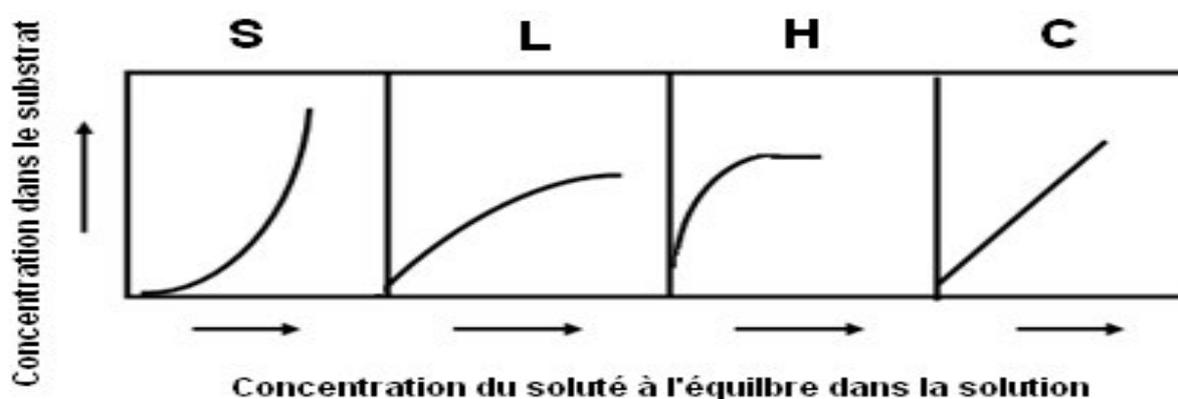
- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [40].

### II.1.7.3. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption:

- ✓ La classe S (Sigmoïde),
- ✓ La classe L (Langmuir),
- ✓ La classe H (Haute affinité);
- ✓ La classe C (partition Constante).

Ci-dessous, sont schématisées ces différentes isothermes avec de brèves définitions [40]:



**Figure II.7:** Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et Smith [41].

- La classe L : les isothermes classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas.
- La classe S : les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- La classe C, est signe d'une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.
- La classe H : la partie initiale de l'isotherme est presque vertical, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution [31].

### II.1.8. Les adsorbants :

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes:

- Une haute capacité d'adsorption,
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations,
- Une sélectivité élevée,
- Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau;
- Une grande inertie chimique;
- Un prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevés des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique [39].

#### II.1.8.1. Porosité et surface spécifique :

##### a) Porosité:

La classification d'I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit trois types de porosités:

- ✓ Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores;
- ✓ Les pores de largeur compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores;
- ✓ Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores(ou nanopores).



**Figure II.8:** Représentation schématique des différents types de pores [42].

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre  $V_0$  par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores.

L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores [42].

### b) Surface spécifique:

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant exprimée par (mg/g), représentée la surface totale des pores de solide à partir de l'isotherme d'adsorption. Elle exprime sa capacité à retenir les liquide ou gaz, la surface spécifique peut être généralement exprimée par la relation suivante:

$$S_{sp} = a_{max} \cdot N_a \cdot S_0 \quad (II.7)$$

$S_0$  : surface occupé par une molécule adsorbat ;

$N_a$  : nombre d'Avogadro [35].

### II.1.8.2. Principaux types d'adsorbants :

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les argiles, et les adsorbants de nature polymères (naturel ou synthétique) sous forme de membrane dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** caractéristiques des principaux adsorbants industriels [43].

Adsorbant	Taille des pores
Charbon actif	1.0 à 4.0 nm
Argiles	Environ 10 nm
Film polymère homogène	0.2 à 10 $\mu$ m

### II.1.9. Applications industrielles de l'adsorption :

#### a) Séparations gazeuses

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

**b) Séparations liquides**

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide divisé peuvent être utilisées en adsorption [39].

**II.2. Les colorants :****II.2.1. Définition des colorants :**

Un colorant est défini comme étant une entité chimique capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette entité colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. En effet, les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau II.3 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [44].

**Tableau II.3:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [45].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donateurs d'électrons

### II.2.2. Classification des colorants :

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, l'industrie agroalimentaire, etc.), ou suivant leur solubilité.

Les colorants sont divisés en deux classes [46]:

#### a) Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

#### b) Classification tinctoriale:

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas on se base sur le groupe auxochromes [47].

### II.2.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, directement dans le milieu naturel « rivières », peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, leurs

confère un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (diminution du pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (décimation d'une certaines catégories de poissons, de microorganismes...).

Par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [48].

**a) Toxicité sur la santé humaine:**

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Contenir des substances cancérigènes (cancers de la thyroïde. tumeurs des glandes surrénales);
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes;
- Augmentation de la perméabilité intestinale ;
- Irritations de la peau avec d'eczéma;
- Les allergies et l'asthme;
- Irritation des muqueuses oculaires et pulmonaires;
- Provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée [49];

**b) Toxicité sur les milieux aquatiques:**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [50].

*Partie*  
*Expérimentale*



*Chapitre III*  
*Matériels et méthodes*

### III.1.Introduction :

Dans le but d'améliorer certaines propriétés spécifiques des polymères en vue d'être appliqué dans un domaine bien déterminé, l'association entre les polymères ou bien la synthèse de blend polymères- polymères a connu une grande importance actuellement.

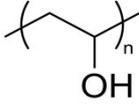
Dans ce travail nous avons d'abord préparé des membranes à base de polymère polyvinylalcool réticulé avec le glutardaldéhyde dans le but d'avoir un polymère insoluble dans l'eau, puis des membranes à base du mélange de deux polymères, « le poly vinyle alcool (PVA) » et le « carboxyméthyl cellulose (CMC) » à différentes compositions («PVA80 %-CMC 20% » et « PVA50%-CMC50% ») ont été synthétisés afin d'augmenter le taux d'absorption et d'adsorption de PVA à travers l'introduction d'une nouvelle fonction acide. Les membranes synthétisées ont été caractérisées par FTIR.

Puis l'étude du gonflement de ces membranes dans l'eau distillée, ainsi que l'étude de l'adsorption de colorant cationique: bleu de méthylène sous l'effet de différents paramètres tel que le pH, le temps de contact, a été réalisé.

### III.2. Produits utilisés :

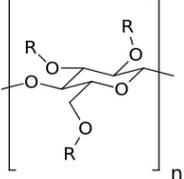
a) **Polyvinylalcool (PVA)** : ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Caractéristiques de PVA.

Nom	Structure	Formule brute	Masse molaire	Température de fusion (décomposition)	Solubilité dans l'eau
Polyvinylalcool (PVA)		$(C_2H_4O)_n$	8609g/mol	$>200C^\circ$	Bonne

b) **Carboxyméthyl cellulose(CMC)** : est un éther de cellulose, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.2

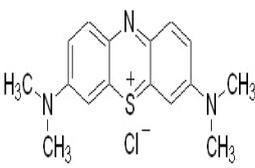
Tableau III.2 : Caractéristiques de CMC.

Nom	Structure	Masse molaire	Solubilité dans l'eau
Carboxyméthyl cellulose(CMC)	 <p>R=H ou CH<sub>2</sub>COOH</p>	255,07209 ± 0,00080 g/mol Variable	Librement soluble dans l'eau

### c) Le colorant bleu de méthylène (BM) :

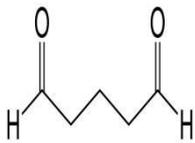
Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) de formule «C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S» », c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines, est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Caractéristiques de bleu de méthylène

Nom	Structure	Formule brute	Masse molaire	Température de fusion (décomposition)	Solubilité
bleu de méthylène (BM)		C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	319.852±0.022 g/mol	Décomposition à ≈180°C	50g/l eau à 20°C 10g/l L'éthanol à 20°C

**d) Glutaraldehyde (25%) :** est un agent de réticulation, utilisé pour garantir l'insolubilité des membranes, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.4

Tableau III.4 : Caractéristiques de Glutaraldehyde

Nom	Structure	Formule brute	Masse molaire	Température de fusion	Solubilité
Glutaraldehyde (25 %)		C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100.12 g/mol	-5°C	Miscible dans l'eau Miscible à l'éthanol et au benzène

e) **Acide chloridrique HCl (2%)**: est un catalyseur pour accélérer la réaction ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.5

Tableau III.5 : Caractéristiques de l'acide chloridrique HCl

Nom	Formule brute	Masse molaire	Solubilité
Acide chloridrique HCl	HCl	36,461 ± 0,002 g/mol	700 g.l <sup>-1</sup> (eau)

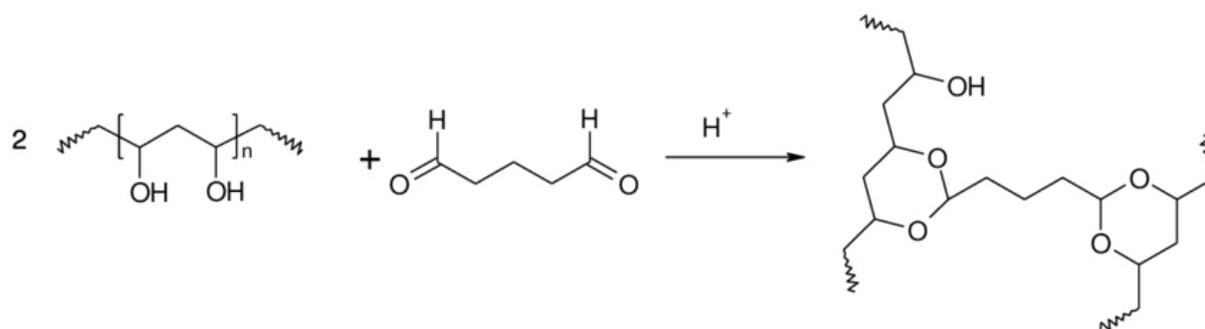
### III.3. Méthodes de synthèse :

#### III.3.1. Préparation des membranes PVA pur réticulé avec le glutaraldéhyde :

- Dissoudre 5 g de polyvinyl alcool en poudre dans 100 ml d'eau distillée à 80 C°. sous agitation magnétique pendant 1 heure, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.
- On ajoute un volume d'une solution de glutardaldéhyde (25%) et 1ml de HCl (2%) sur la solution de polyvinyl alcool pur.
- On agite le mélange pendant 1 heure et demie à température ambiante pour assurer l'homogénéisation complète de la solution.
- La solution est coulée dans des boîtes de Pétri et séchée à l'air libre pendant 4 jours. Ensuite les films formés sont démoulés, lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer le reste des produits non réagis, séchées à l'air libre et stockées.

**Remarque:** Les films de PVA/CMC sont transparents et souples.

La réaction de réticulation proposée est la suivante:



**Figure III.1** : Réaction du PVA avec le glutaraldéhyde catalysée en milieu acide

### III.3.2. Préparation des membranes réticulées à base des mélanges PVA/CMC :

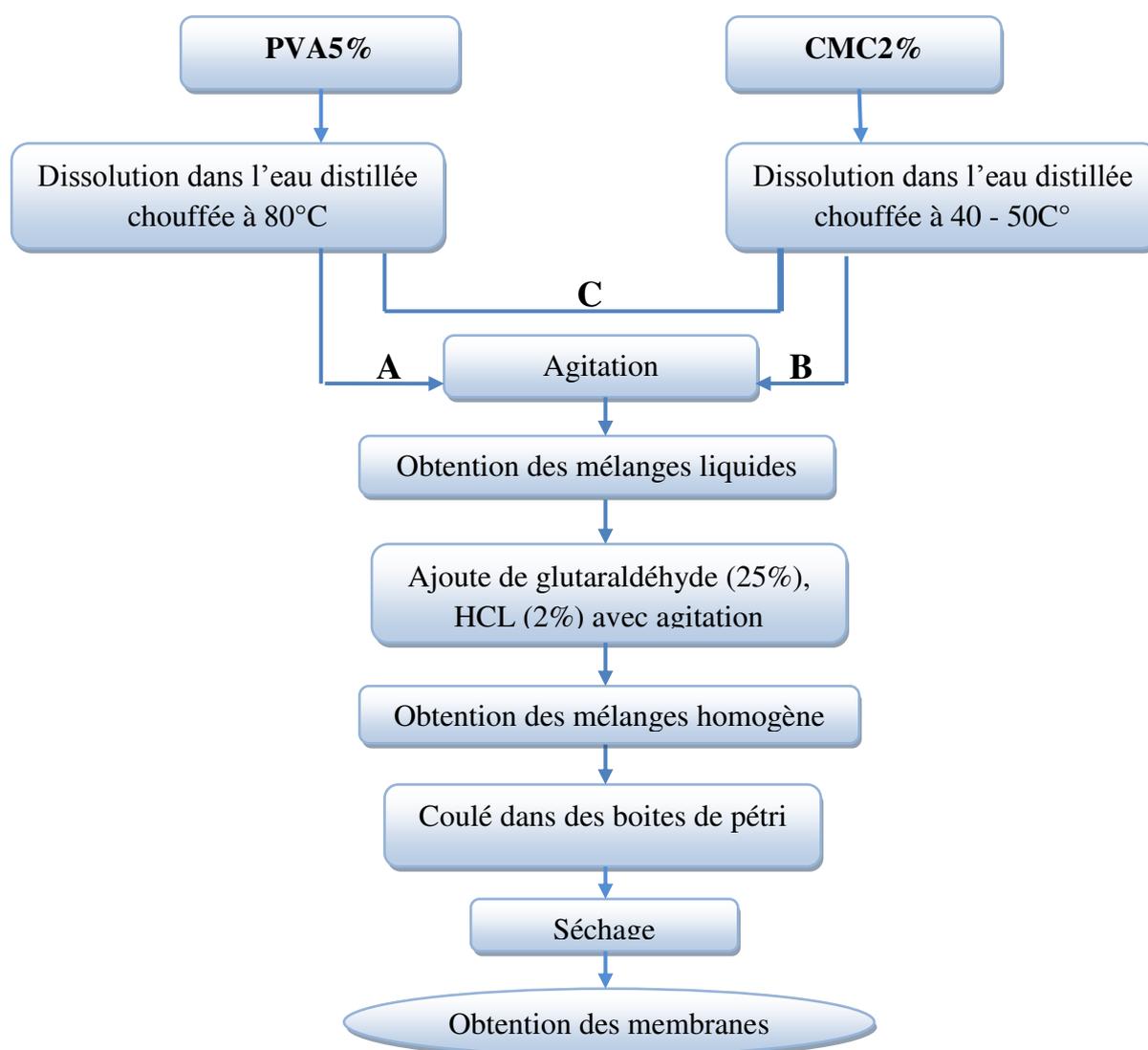
- On prépare une solution de PVA à 5%.
- On prépare une solution de CMC à 2% : dissoudre 2 g de carboxyméthyl cellulose en poudre dans 100 ml d'eau distillée à T=40 C°, sous agitation magnétique pendant 1 heure, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.
- Puis, la solution du PVA à 5% préparée précédemment a été ajoutée à la solution de CMC à 2% selon les proportions requises pour les divers échantillons de PVA/CMC (Tableau III.5).
- On agite le mélange PVA/CMC pendant 1 heure à température ambiante pour obtenir une solution homogène.
- On ajoute un volume d'une solution de glutaraldéhyde (25%) et de HCl (2%) sur le mélange PVA/CMC.
- Le mélange est agité encore 1 heure et demie pour assurer l'homogénéisation complète.
- De la même manière la solution est coulée dans des boîtes de Pétri et séchée à l'air libre pendant 4 jours, démoulées, lavées, et séchées à l'air libre.

**Remarque:** après séchage, nous obtenons des films transparents durs et facilement cassables.

Tableau III.6 : Proportions préparées des mélanges PVA/CMC

Abréviation	Le pourcentage dans le mélange	
	PVA(%)	CMC(%)
<b>100% PVA</b>	100	0
<b>PVA/CMC : 80/20</b>	80	20
<b>PVA/CMC : 50/50</b>	50	50

La figure III.2 montre le schéma de la procédure de préparation des membranes:



**Figure III.2** : méthode de préparation des membranes polymères : **A** : PVA pur, **B** : CMC pur  
**C** : mélange PVA/CMC.

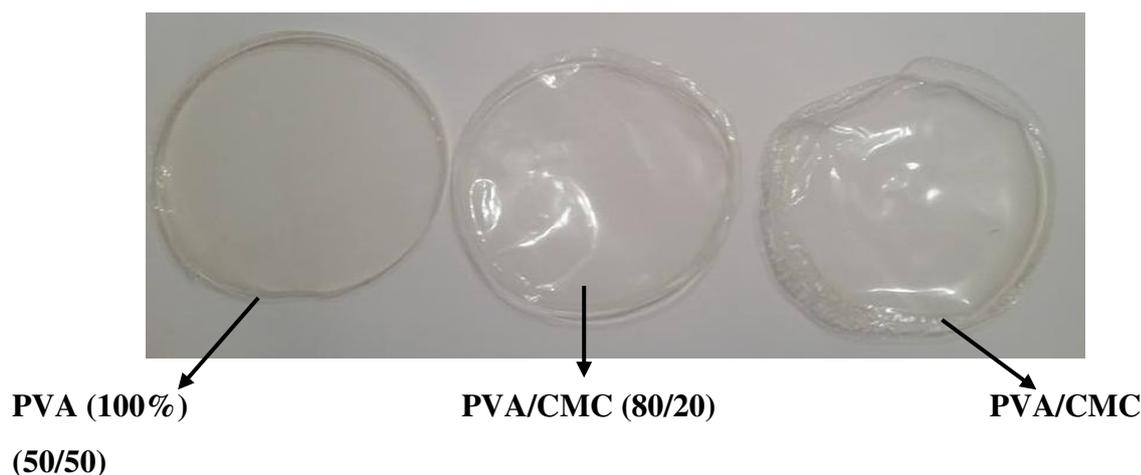


Figure III.3 : Diverses membranes obtenues.

### III.4. Méthodes de caractérisation des membranes :

#### III.4.1. Caractérisation physico-chimique par (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge permet une analyse qualitative des molécules organiques. En effet elle permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans une molécule organique.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, Thermo Nicolet iS-10, piloté par un logiciel de traitement et d'analyse Omnic 9. L'échantillon (film) est placé sur un support dans un accessoire adéquat. Le flux traverse le film et permet donc d'obtenir des spectres représentés soit en absorbance  $A$ , en fonction du nombre d'onde dans la plage entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### III.4.2. Caractérisation thermique par DSC :

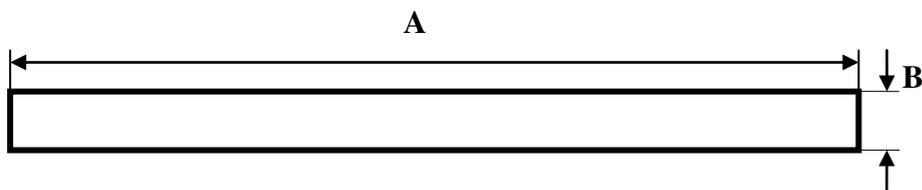
Le principe de la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement (quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation,...). Expérimentalement l'échantillon et la référence sont placés chacun dans une coupelle placée sur une plaque thermoélectrique (constantan) elle-même placée dans le four dont la température est programmée. Sous l'emplacement des deux coupelles est soudé un

thermocouple permettant l'enregistrement d'une tension proportionnelle à la différence de température entre les deux coupelles.

Nous avons utilisé pour tous nos échantillons une appareil DSC Evo 131 de Setaram équipée du logiciel Calisto. La calibration de la température et de l'enthalpie se fait en utilisant les températures les enthalpies de fusion de l'indium et du zinc. Chaque essai est réalisé sur quelques dizaines de milligrammes de l'échantillon, celui-ci subit un cycle thermique comportant un premier chauffage à 200 °C/min avec une vitesse de 10 °C/min, et un refroidissement à la même vitesse jusqu'à 20 °C. Cette première étape sert à effacer l'histoire thermique du matériau. On effectue une seconde fusion à une vitesse de balayage de 10 °C/min suivie d'un refroidissement a la même vitesse de chauffe jusqu'à 300°C.

### **III.4.3.Caractérisation mécanique :**

La caractérisation mécanique des membranes est effectuée en traction uni-axiale. L'éprouvette a une géométrie utile de 100mm, 10mm (longueur, largeur). Les échantillons sont testés à l'aide d'une machine de traction ZwickRoell, 2,5kN au niveau de l'unité de recherche UR-MPE de l'université UMBB. La vitesse de traction est fixée à 10 mm/minute, et les mesures ont été réalisées jusqu'à la rupture de l'échantillon.



**Figure.III.4 :** L'éprouvette des tests de traction avec les dimensions: A : 100mm, B : 10mm.

A partir de la courbe contrainte-déformation des tests de traction, on peut déterminer:

- ✓ La contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) : quotient de la force appliqué au moment de la rupture de l'éprouvette à la section initiale ;
- ✓ La déformation à la rupture ( $\epsilon\%$ ).

### **III.5. Etude du comportement :**

#### **III.5.1. Etude du gonflement des membranes :**

Des membranes bien séchées sont pesées, ensuite sont immergées dans l'eau distillée et pesées une deuxième fois à un intervalle de temps régulier jusqu'à la saturation.

La capacité du gonflement est évaluée par mesure de la quantité de liquide absorbée par le matériau en fonction de temps jusqu'à la saturation.

Le taux du gonflement est calculé suivant la relation:

$$\%G = \left[ \frac{W_h - W_{sec}}{W_{sec}} \right] \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec:

$W_h$  et  $W_{sec}$  sont le poids de l'échantillon humide et sec respectivement.

#### **III.5.2. Etude de l'adsorption de colorant: bleu de méthylène :**

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 62.5 mg/l dans l'eau distillée. Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir la courbe d'étalonnage absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène) sans échantillon.

Une quantité de 0.1 g de l'échantillon est mis en contact avec une solution de bleu de méthylène à différentes concentrations, dans des fioles fermées et sous agitation modérée, pendant un temps bien déterminé, puis la solution est filtrée, et la mesure de l'absorbance est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible à  $\lambda = 662$  nm.

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de la mesure de l'absorbance en utilisant la courbe d'étalonnage.

L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série d'essai, et chaque essai est reproduit dans des conditions identiques et à température ambiante (22°C).

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) est déterminée selon la relation suivante:

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \text{ mg/g} \quad (\text{III.2})$$

Où:  $C_0$  et  $C_e$  sont les concentrations initiale et à l'équilibre de la phase liquide en mg/L respectivement.

$V$  est le volume de la solution en L et  $W$  est le poids de l'échantillon en (g).

L'effet de pH de la solution, et de temps de contact sur l'adsorption ont été étudiés.

### III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène :

Les données expérimentales ont été corrélées aux modèles bien connus de Langmuir et Freundlich dont les équations des transformées linéaires sont présentées ci-dessous:

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Freundlich} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{III.4})$$

Où  $C_e$  (g/l) et  $q_e$  (mg/g) représentent respectivement la concentration de la phase liquide et la concentration de la phase solide de l'adsorbant à l'équilibre;  $K_L$  et  $a_L$  sont les constantes de l'isotherme de Langmuir; des valeurs plus élevées de  $K_L$  sont indicatives d'un processus d'adsorption favorable.

La capacité maximum d'adsorption (capacité de monocouche) de l'adsorbant ( $q_{\max}$ ) est numériquement égale à  $K_L/a_L$ .

$K_F$  est la constante de Freundlich (g/l) et  $1/n_F$  est le facteur d'hétérogénéité de la surface.

Si  $n_F > 1$ , l'adsorption est favorable.

L'énergie libre  $\Delta G = -RT \ln K_L$ .

Avec R est la constante des gaz ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}$ )

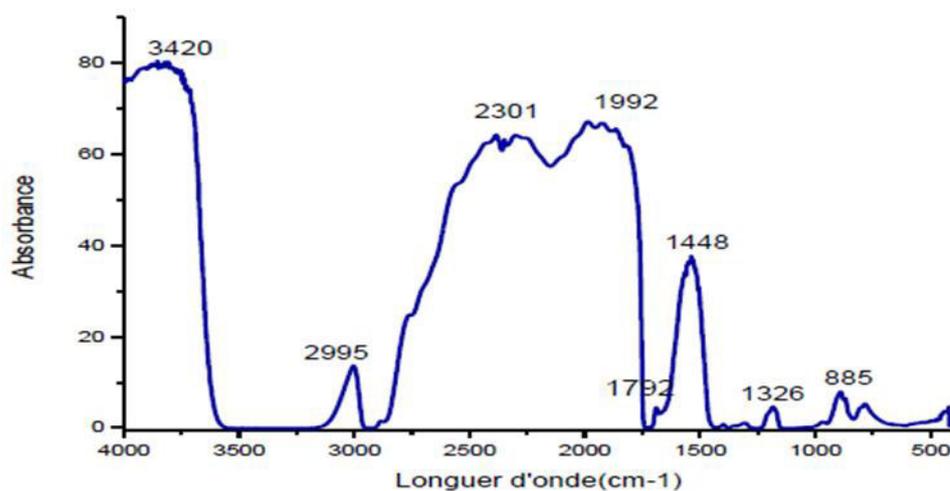
$T = 22^\circ\text{C} + 273\text{K} = 295\text{K}$ .

*Chapitre IV*  
*Résultats et discussion*

## IV.1. Caractéristiques des membranes :

### IV.1.1. Caractérisation Physico-chimique par FTIR :

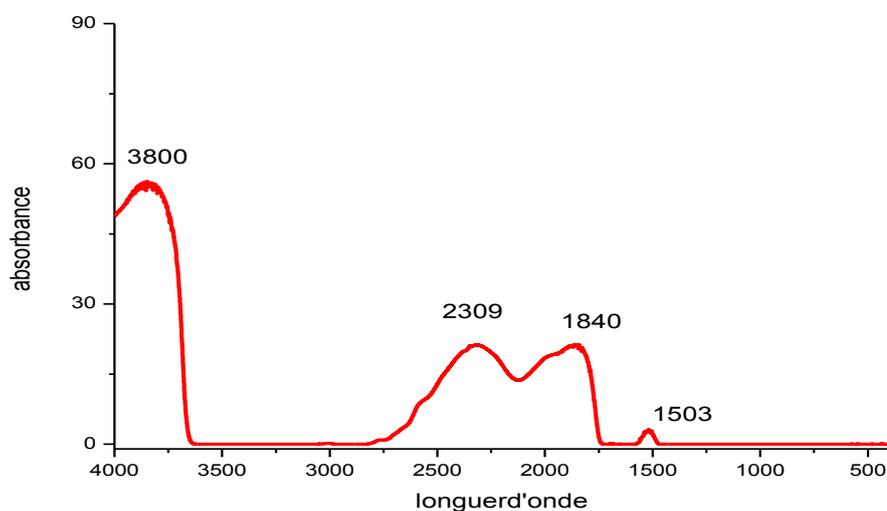
- ✓ Le spectre infra rouge de PVA. Indique plusieurs bandes d'absorption (figure IV.1) :



**Figure IV.1 :** Spectre infrarouge de PVA (100%) réticulé avec le glutaraldéhyde.

- Une bande est observée à  $3420 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de groupement hydroxyle OH de PVA.
- Une bande à  $2995 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence du groupement CH et de groupement alcane  $\text{CH}_2$ .
- Une bande à  $1326 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une forte élévation de groupement (-CO-) d'éther; cela confirme la réticulation de poly (vinyle alcool) avec le glutaraldéhyde [51].

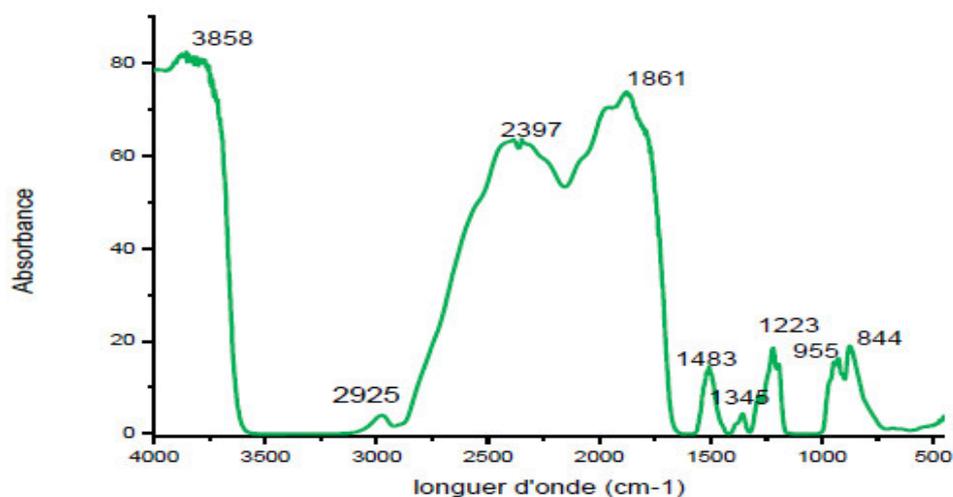
- ✓ **Le spectre infra rouge de CMC.** Indique plusieurs bandes d'absorption (figure IV.2):



**Figure IV.2 :** Spectre infrarouge de CMC (100%).

- Une bande est observée à  $3800\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de groupement hydroxyle OH.
- Une bande à  $2309\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence du groupement COH.
- Une bande à  $1840\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence du groupement CH, CH<sub>2</sub>.
- Une bande à  $1503\text{ cm}^{-1}$  correspond à une forte élongation de groupement COOH.

- ✓ **Pour le spectre FTIR de mélange PVA/ CMC (Figure IV.3) :**

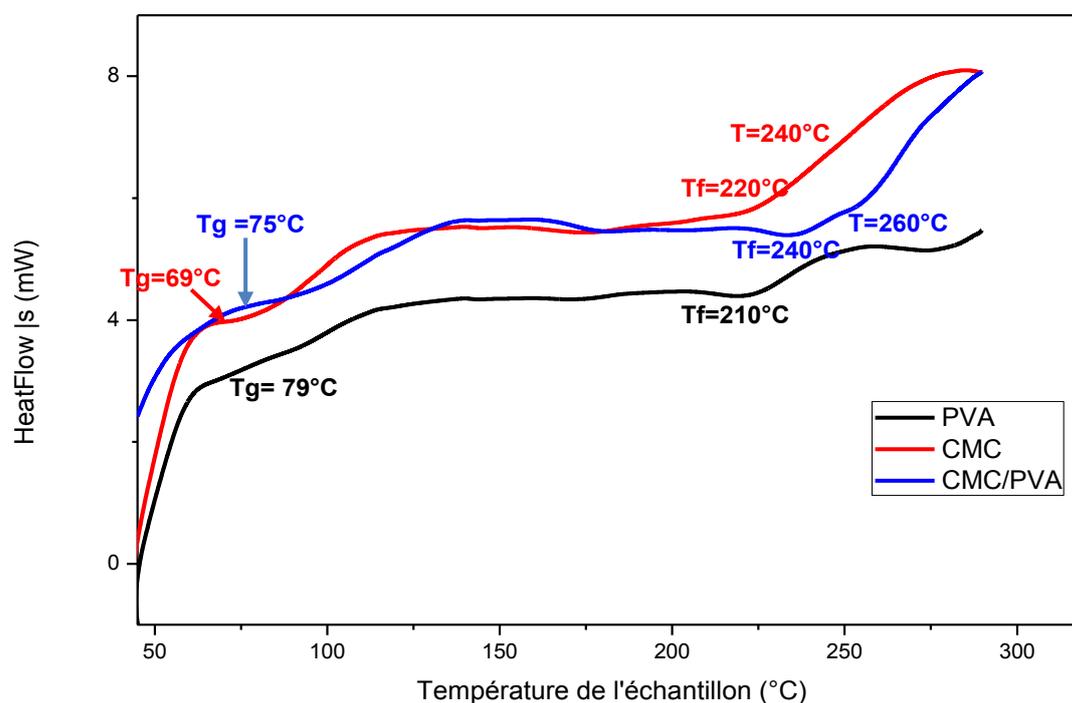


**Figure IV.3 :** Spectre infrarouge de PVA/ CMC (50/50) réticulé avec le glutaraldéhyde.

- Nous observons une bande à  $3858\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement OH.
- Une bande à  $1223\text{ cm}^{-1}$  correspond à la forte élongation de groupement (CO) acide. Cette bande confirme la formation d'un mélange PVA/CMC.
- Une bande à  $1345\text{ cm}^{-1}$  correspond à une forte élongation de groupement (-CO-) d'éther.
- Une bande à  $1483\text{ cm}^{-1}$  correspond au C=O asymétrique de groupement COO- [52].

#### IV.1.2. Caractérisation thermique par DSC :

La Figure IV.4 présente les thermogrammes DSC des membranes de PVA pur, de CMC et du mélange PVA/CMC.



**Figure IV.4:** Thermogrammes DSC obtenus lors du premier balayage pour les membranes.

Les résultats de DSC effectués sur les membranes PVA pur, CMC pur, et PVA/CMC 50/50 sont représentés dans la figure IV.4 et le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Résultats de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

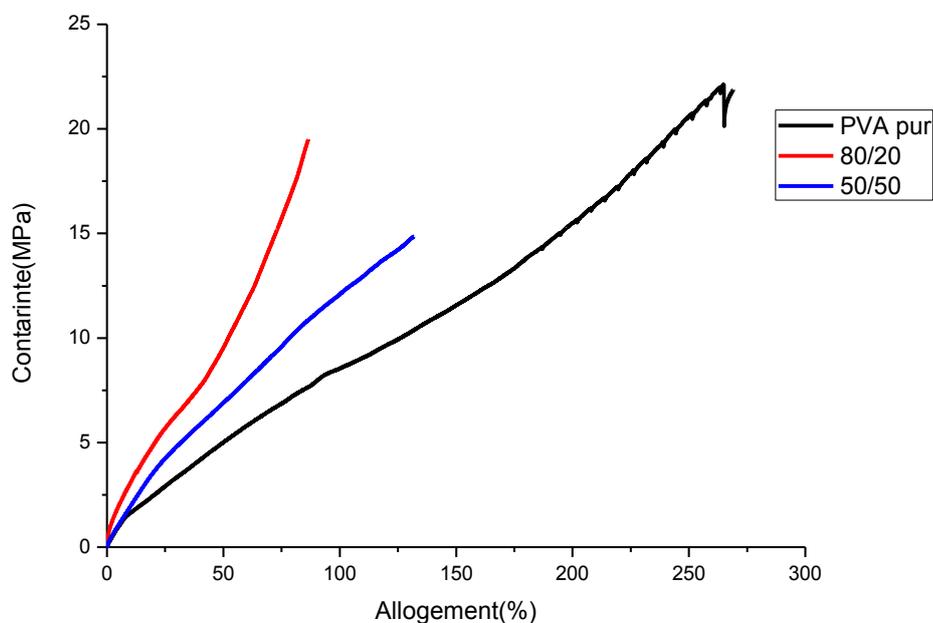
Abréviation	Transition vitreuse $T_g$	Température de fusion $T_f$	Température de dégradation
100% PVA	79°C	210°C	/
100% CMC	69°C	220°C	240°C
PVA/CMC : 50/50	75°C	240°C	260°C

- Le PVA est un polymère synthétique a une transition vitreuse  $T_g=79^\circ\text{C}$ , et une température de fusion  $T_f=210^\circ\text{C}$ .
- Le CMC est un dérivé de cellulose a une transition vitreuse  $T_g=69^\circ\text{C}$ , la température de fusion à est de  $220^\circ\text{C}$ , puis il se décompose suivant les littératures à partir d'une température supérieure à  $240^\circ\text{C}$ .
- Nous avons enregistré pour le mélange PVA/CMC une transition vitreuse  $T_g= 75^\circ\text{C}$ , située entre les deux températures des polymères purs, cela confirme la miscibilité du mélange, et une température de fusion  $T_f=240^\circ\text{C}$  , le mélange peut être dégradé à partir de  $260^\circ\text{C}$ , cette température est un peu élevée par rapport aux polymères purs; cela est dû au taux de cristallinité plus élevé de CMC.

Donc le mélange PVA/CMC est un mélange miscible et il peut se dégrade à une température précise.

#### IV.1.3.Caractérisation mécanique :

Les résultats des tests mécaniques contrainte= f (allongement%) effectués sur les membranes PVA pur, PVA/CMC 80 /20, et PVA/CMC 50/50 sont représentés dans le tableau IV.2 et figure IV.5.



**Figure IV.5 :** Courbes de contrainte-déformation des membranes: PVA pur, PVA80/CMC20, PVA50/CMC50.

Tableau IV.2. Propriétés mécaniques des membranes.

Abréviation	A0 mm	B0 mm	L0 mm	$\sigma_{\max}$ N/mm <sup>2</sup>	$\sigma_{F_{rup}}$ N/mm <sup>2</sup>	$\epsilon_{Rupt}$ %	$\epsilon_{Fmax}$ %
PVA 100%	0.14	10	40	22.12	21.87	264.79	264.79
PVA80 /CMC20	0.15	10	40	19.50	19.50	86.54	86.54
PVA50/CMC50	0.15	10	40	14.86	14.85	131.86	131.73

D'après ces résultats, on remarque que le PVA pur possède un comportement d'un thermoplastique, il peut subir une grande déformation lorsque la contrainte augmente, jusqu'à la rupture à un allongement max 264% et une force de 22 N/mm<sup>2</sup>. Cependant, les membranes à base de mélange PVA /CMC sont un peu durs, avec une contrainte un peu élevée et un allongement un peu faible, avec un maximum d'allongement de rupture de 131 pour le PVA/CMC 50/50, et 86 pour 80/20 ; donc le CMC apporte au mélange une certaine résistance à la traction.

#### IV.2. Etude du gonflement des membranes :

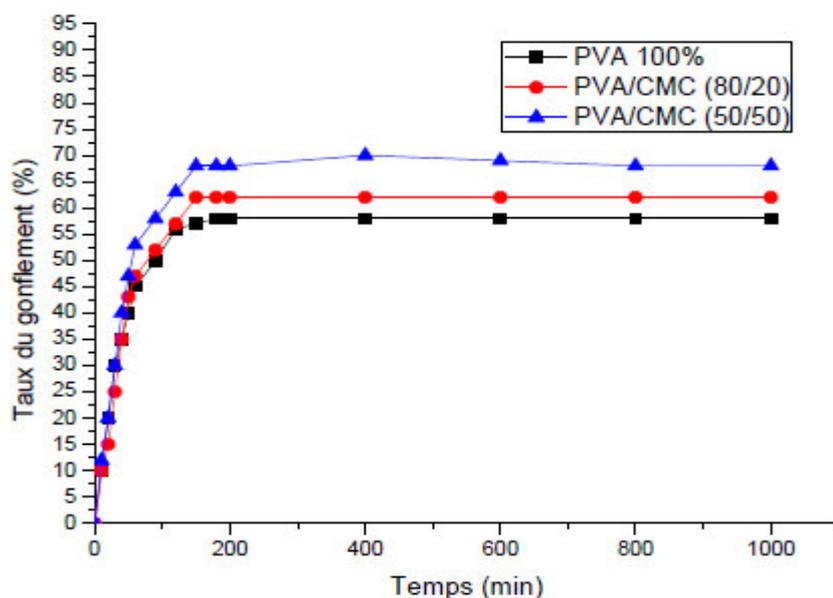


Figure IV.6: Courbes du gonflement des membranes PVA (100%), PVA/ CMC (80 /20), PVA/CMC (50 /50).

Suivant les courbes du gonflement indiqué sur la figure IV.6, nous constatons une rapide absorption en fonction de temps, puis un étalement avec une saturation analogue aux mêmes intervalles de temps.

Les résultats obtenus indiquent que le taux du gonflement de PVA a été amélioré en présence de CMC, il augmente avec l'augmentation de pourcentage de CMC dans les membranes à base de mélange; il est de 58 % pour les membranes à base de PVA à 100%, et il augmente à 65% dans les membranes à base de PVA/CMC (80/20) et plus de 70% dans le cas de PVA/CMC (50/50) pour une période de temps de 120 min; cela implique que les membranes à base de PVA/ CMC sont plus hydrophile que le PVA (100 %).

### IV.3. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA (100%), PVA/CMC (80 /20) et PVA/CMC (50 /50) :

#### IV.3.1. La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène :

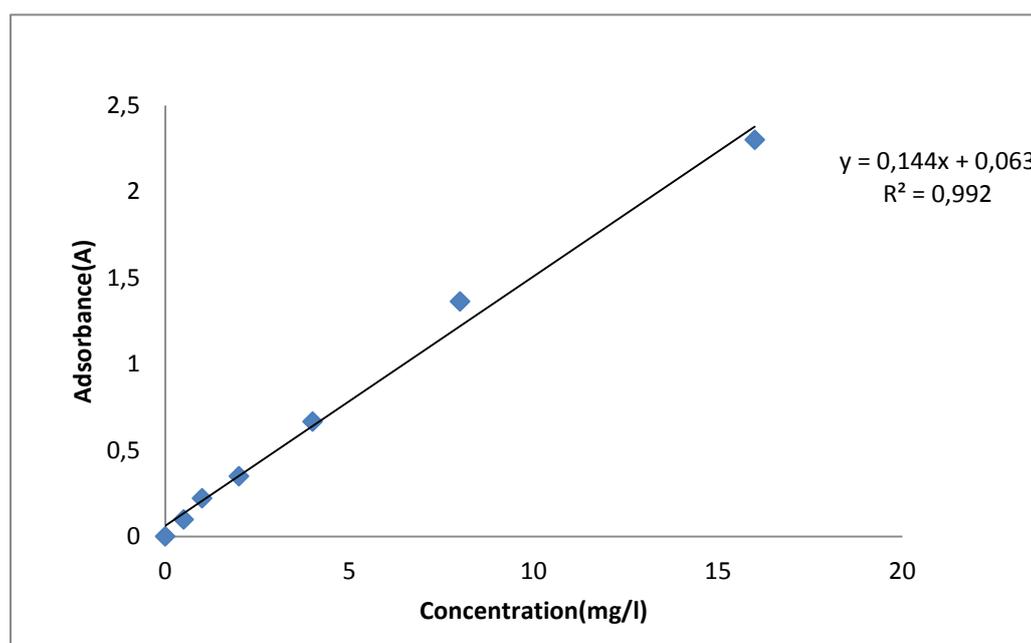
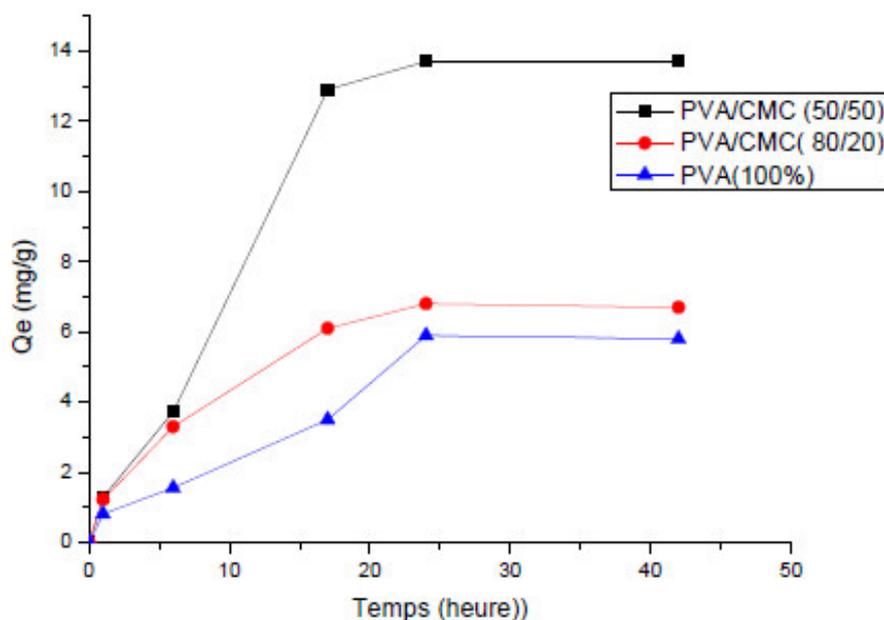


Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène a été établie en mesurant l'absorbance des solutions diluées à partir d'une solution mère de concentration de 62.5 mg/l dans l'eau distillée à une longueur d'onde de 662 nm, en utilisant la spectroscopie UV-Visible. Cette courbe représente: L'absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène).

Les résultats obtenus indiquent une droite qui passe par l'origine, et elle est représentée dans la figure IV.7.

## IV.3.2. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène en fonction de temps :



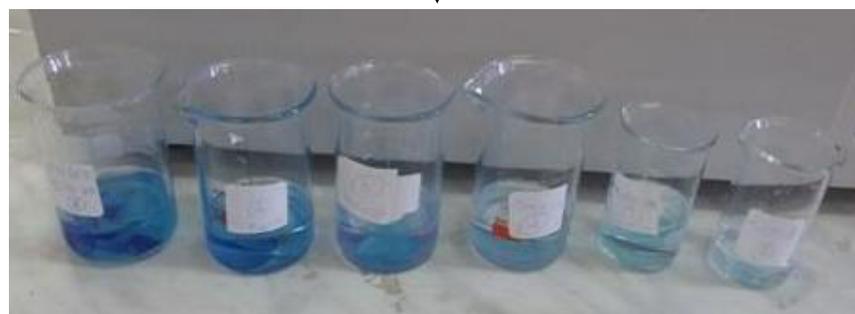
**Figure IV.8 :** Isotherme d'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes en fonction de temps (0.1g, pH=6, T=22°C).

Les isothermes d'adsorption indiquent que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps de contact, et la saturation est obtenue après 24 h de contact. Nous remarquons une allure caractérisée par une forte augmentation de l'adsorption du bleu de méthylène sur les membranes pendant les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre (Figure IV.8).

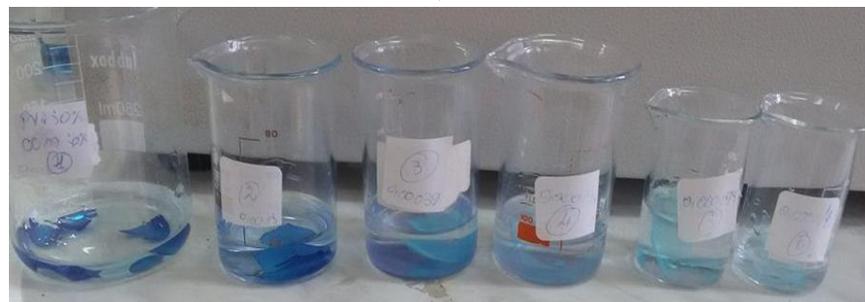
Les images suivantes montrent l'adsorption de bleu de méthylène par des membranes en fonction du temps (figure IV.9).



Après 1 heure



Après 17 heures



Après 24 heures

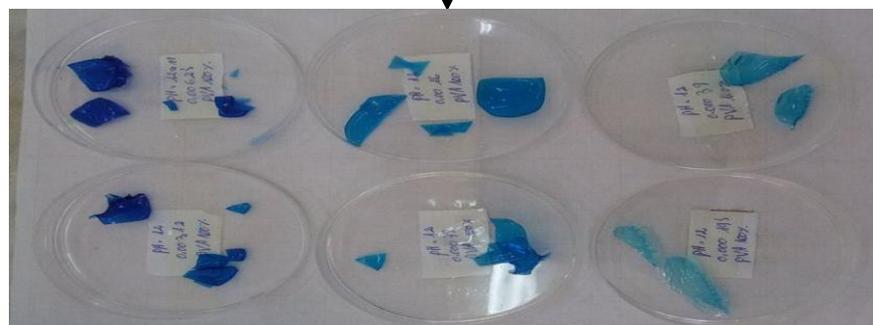


Figure IV.9 : Les prélèvements effectués au cours du temps.

## IV.3.3. Etude de l'adsorption de bleu de méthylène en fonction de pH :

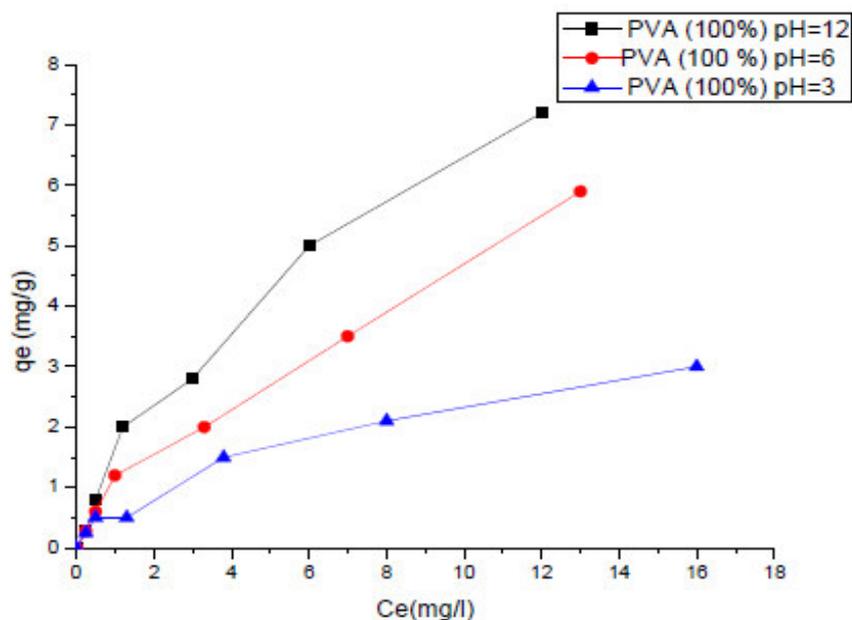


Figure IV.10 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le PVA à différents pH (0.1g, T=22°C, Ci=62.5mg/l)

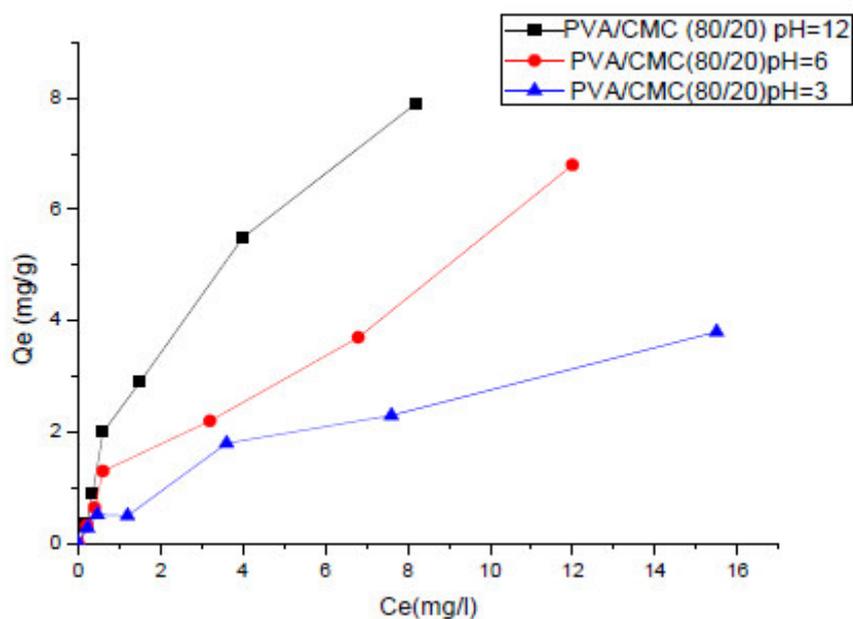
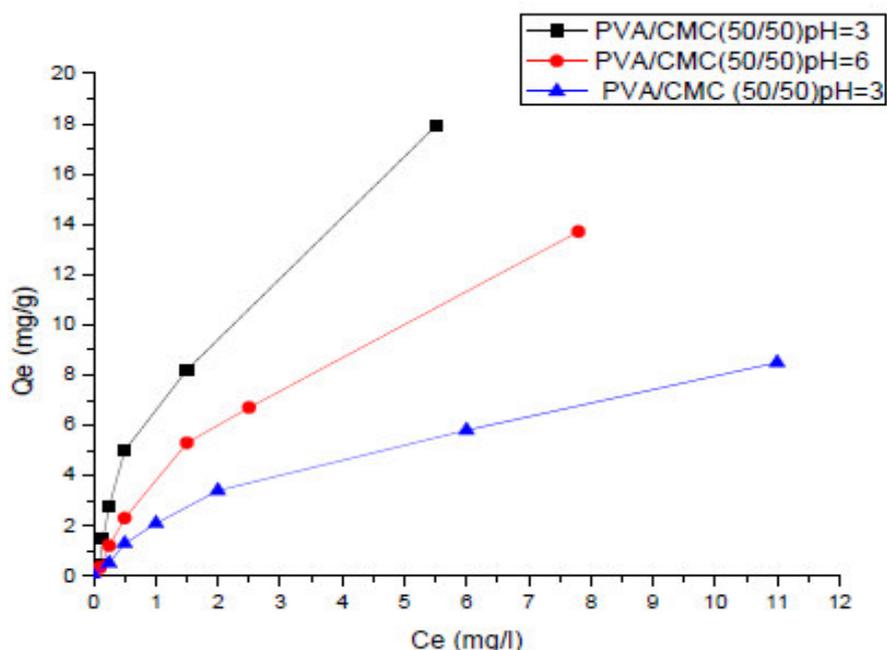


Figure IV.11 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le PVA/CMC 80/20 à différents pH (0.1g, T=22°C, Ci=62.5mg/l).



**Figure IV.12 :** Isotherme d'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le PVA/CMC 50/50 à différents pH (0.1g, T=22°C, Ci=62.5mg/l)

D'après les figures IV.10, IV.11, IV.12 représentant l'isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA 100%, PVA/CMC 80/20 et PVA/CMC 50/50 respectivement, les isothermes montrent une augmentation moins rapide dans la quantité de bleu de méthylène adsorbée en solution pour des faibles concentrations suivie d'une faible augmentation jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant ainsi à une saturation des sites d'adsorption, expliquant la formation d'une monocouche.

La forme des isothermes indique un comportement de type L2 selon la classification de C. Gilles et D. Smith.

Les résultats d'adsorption de bleu de méthylène à différent pH sur les trois membranes PVA100%, PVA/CMC 80/20 et PVA/CMC 50/50 indiquent que l'adsorption augmente avec l'augmentation de taux de CMC dans les membranes PVA, et le maximum de la capacité d'adsorption est obtenu à 50% de CMC. Ces résultats confirment que le carboxyméthylcellulose joue un rôle important dans le processus d'adsorption grâce à sa fonction acide.

En solution aqueuse, le bleu de méthylène possède une charge positive, la large augmentation dans la capacité d'adsorption de ce type de colorant a été observée dans les conditions fortement basiques (pH= 12); cela est confirmé aussi par l'accroissement de la valeur de la constante  $K_L$  (Tableau. IV.3 et IV.4), cela peut être contribué à l'attraction

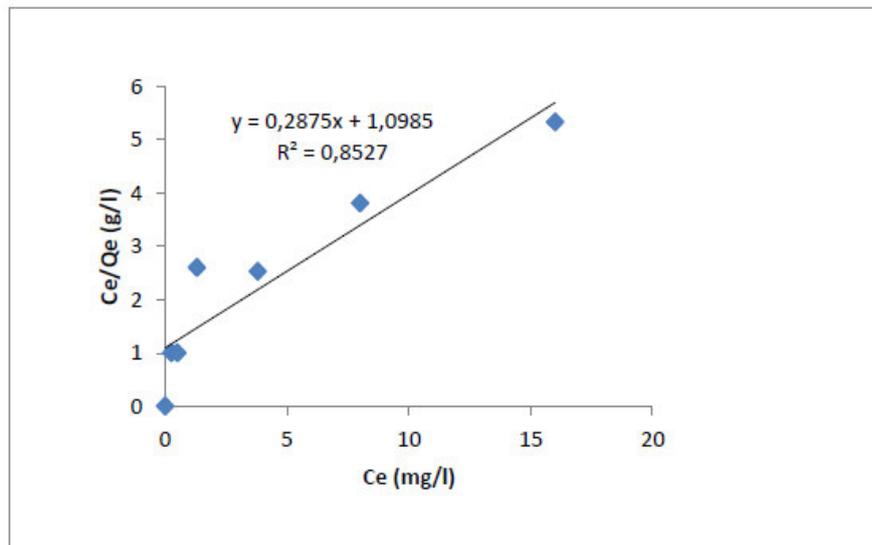
électrostatique entre la charge négative de PVA et la molécule déprotonée de colorant cationique en milieu basique.

Le polyvinylalcool réticulé par le glutardaldéhyde sans carboxyméthyl cellulose exhibe de plus faibles capacités d'adsorption. Dans ce cas, l'adsorption est basée seulement sur la présence d'une adsorption physique dans le réseau du polymère et sur la formation des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyalkyles du polymère et le colorant.

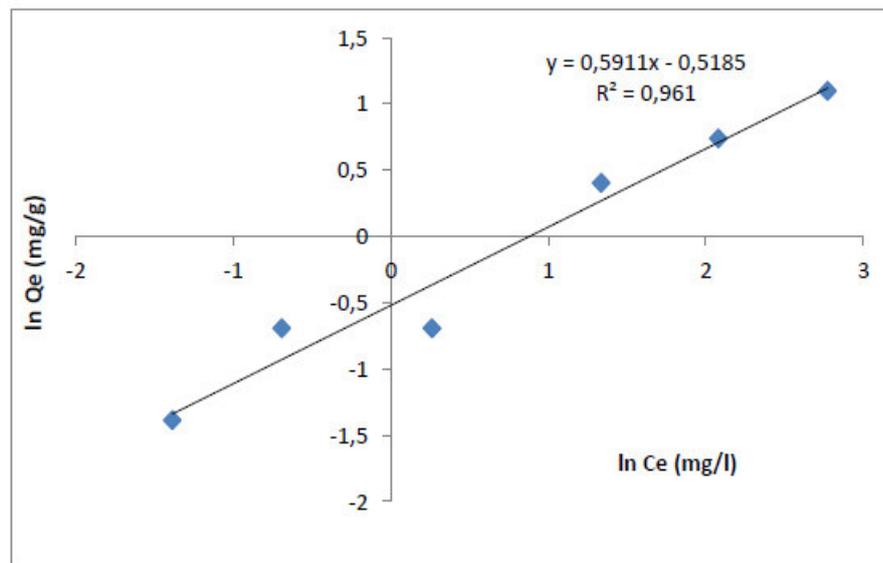
Pour le PVA/CMC, une nette augmentation de la capacité d'adsorption est observée. Ceci montre que les fonctions acides contribuent largement au mécanisme d'adsorption, ce qui confirme l'augmentation de  $Q_{\max}$  de 9.699 mg/g pour PVA 100% à 24.937 mg/g pour PVA/CMC 50/50 à un pH=12.

#### **IV.4. Détermination des isothermes d'adsorption :**

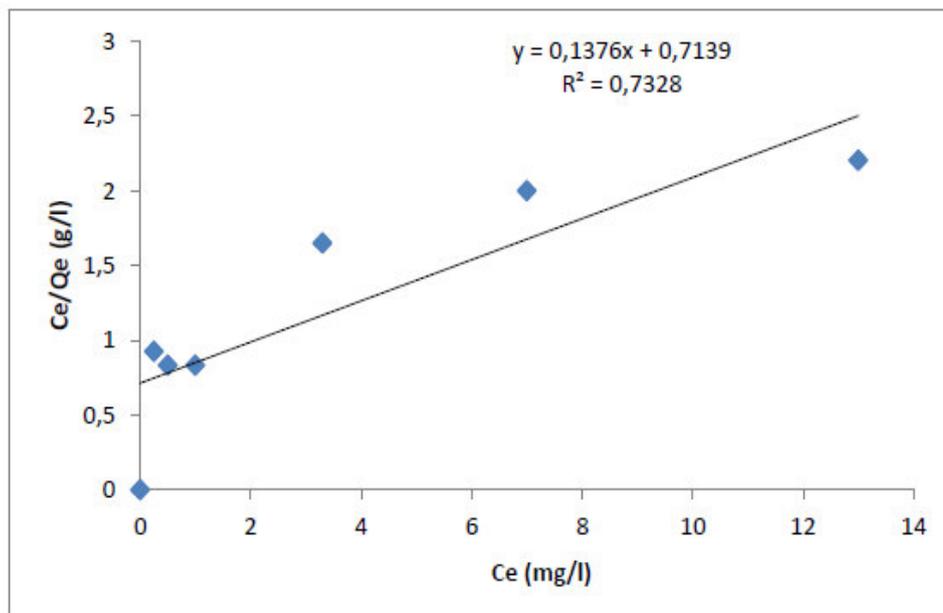
Les résultats de modélisation représentés sur les figures IV.13 à IV.24, indiquent que la linéarisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation selon le modèle de Freundlich.

**IV.4.1 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% :**

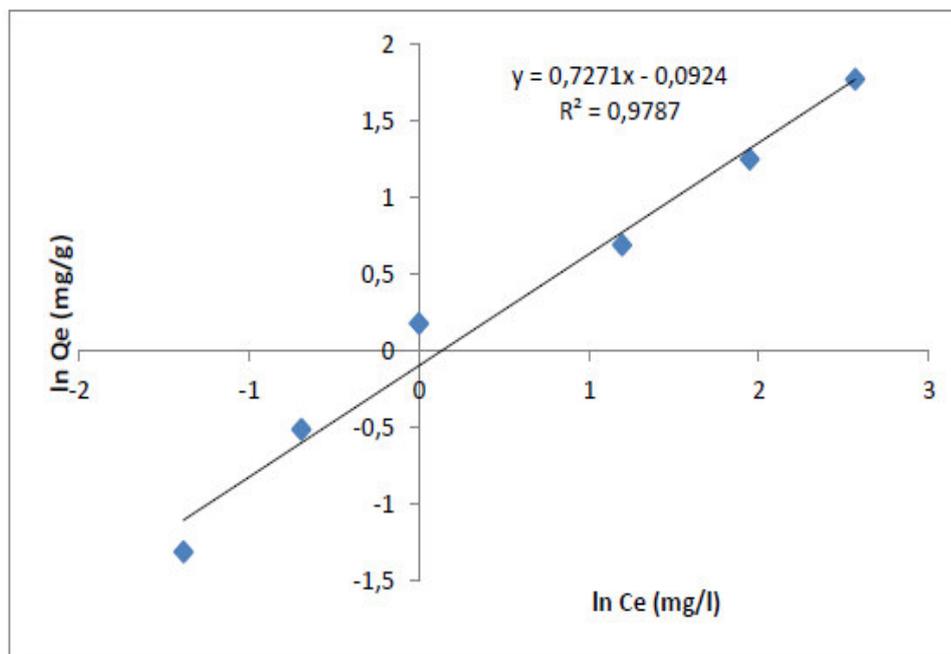
**Figure IV.13 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% selon le modèle de Langmuir à pH =3.



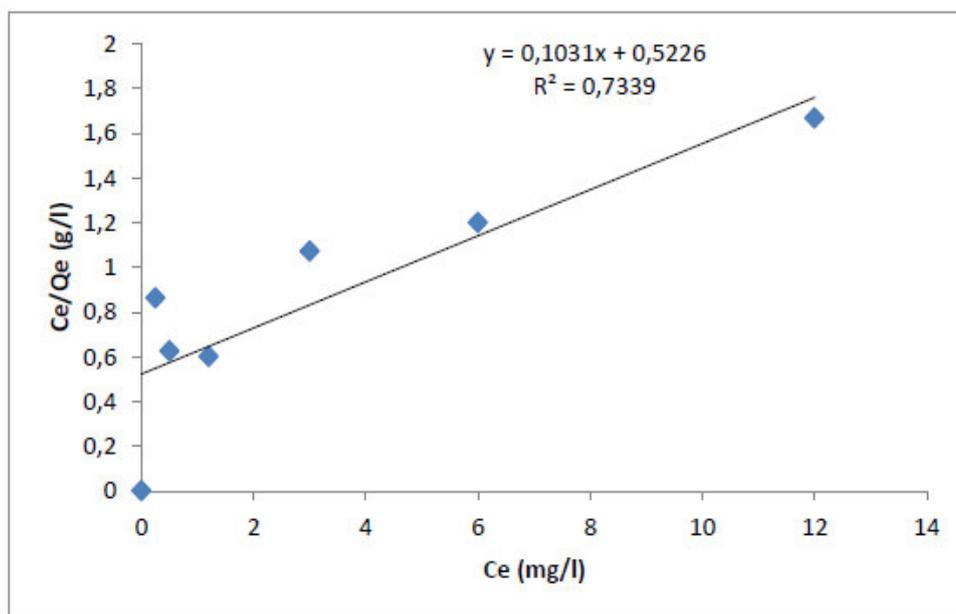
**Figure IV.14 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% selon le modèle de Freundlich à pH =3.



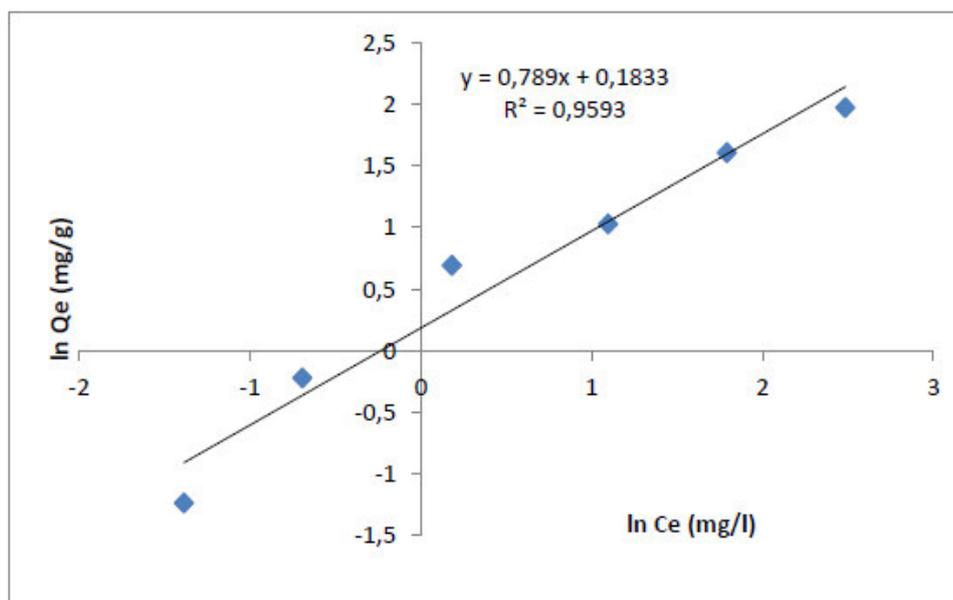
**Figure IV.15 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% selon le modèle de Langmuir à pH =6.



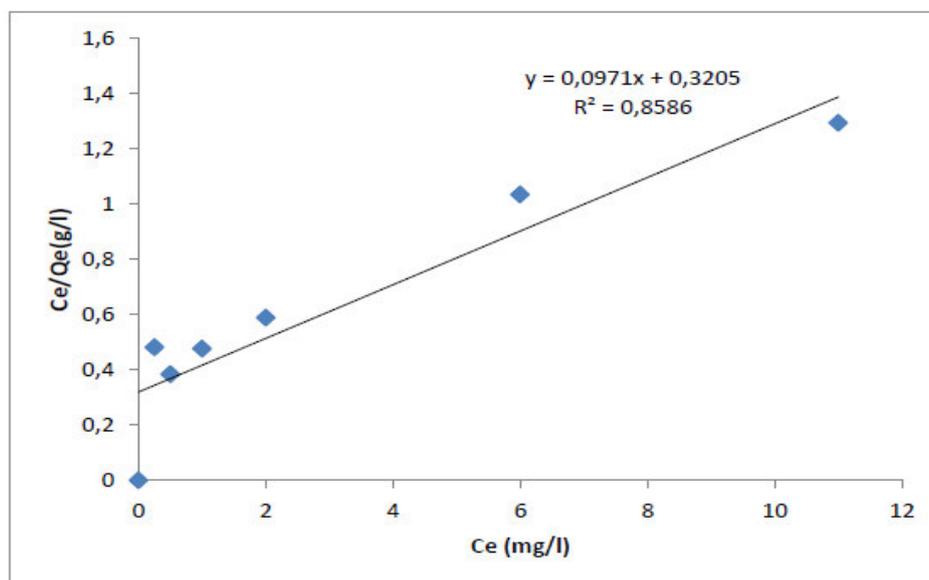
**Figure IV.16 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% selon le modèle de Freundlich à pH =6.



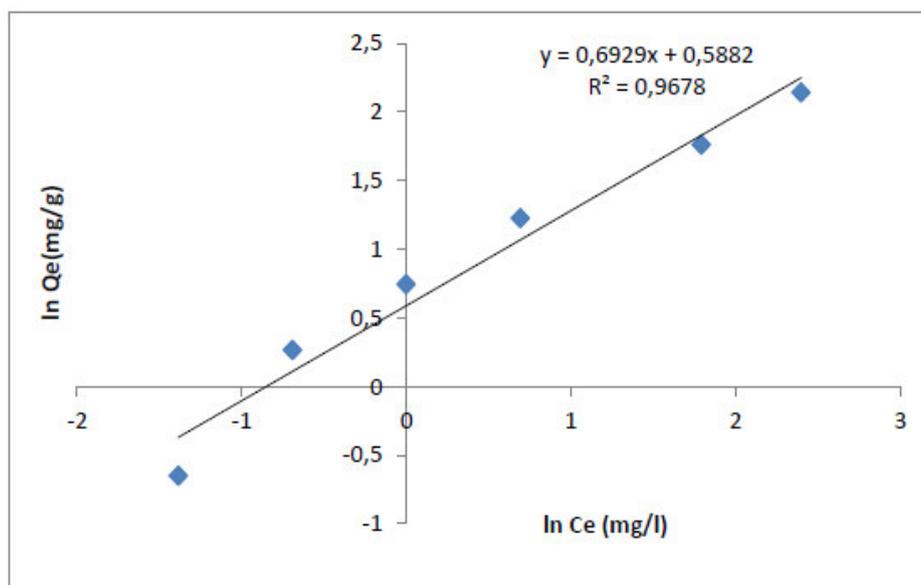
**Figure IV.17 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% selon le modèle de Langmuir à pH =12



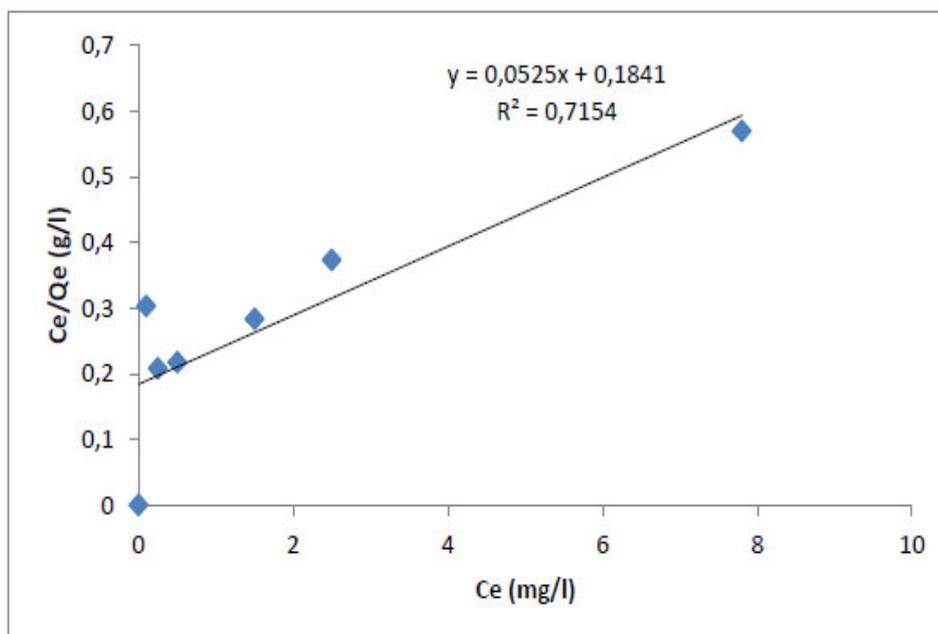
**Figure IV.18 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA 100% selon le modèle de Freundlich à pH =12

**IV.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA /CMC (50/50) :**

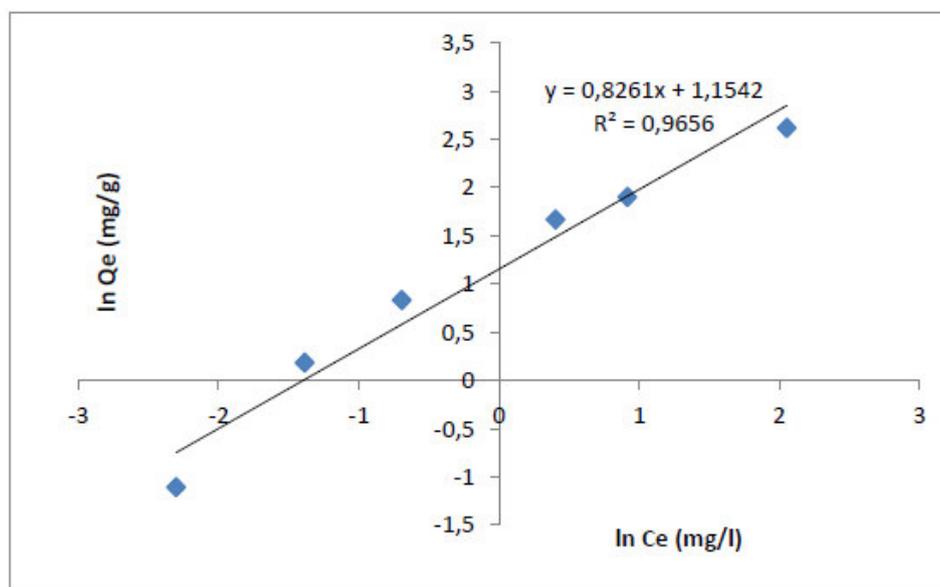
**Figure IV.19 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC 50/50 selon le modèle de Langmuir à pH =3



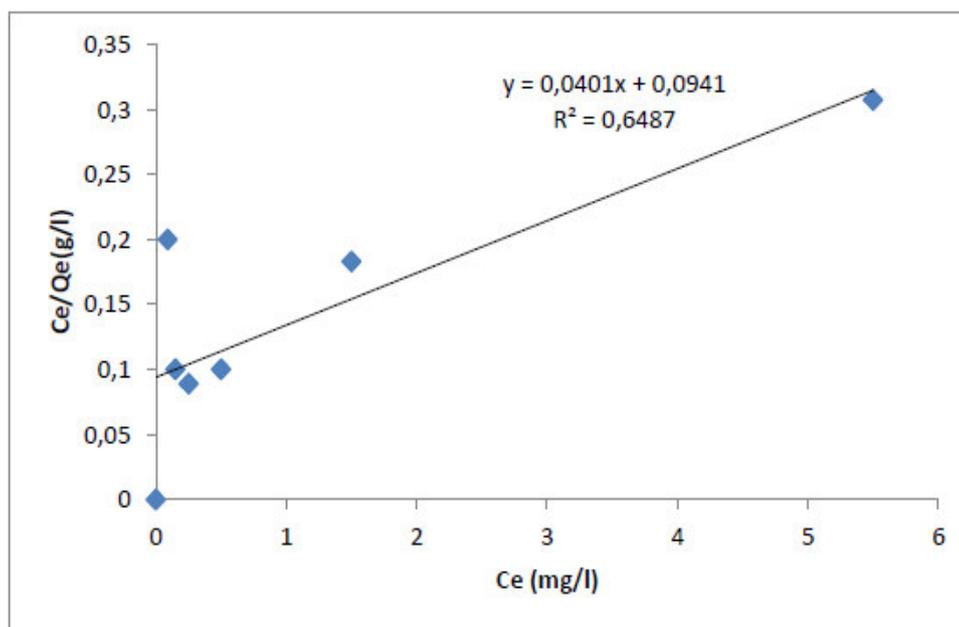
**Figure IV.20 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC 50/50 selon le modèle de Freundlich à pH =3



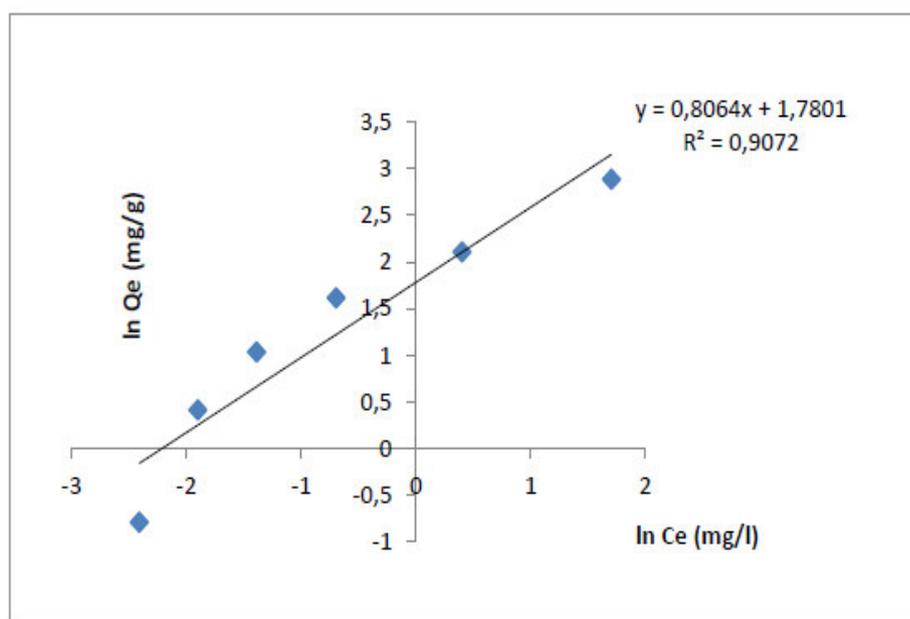
**Figure IV.21 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC 50/50 selon le modèle de Langmuir à pH =6



**Figure IV.22 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC 50/50 selon le modèle de Freundlich à pH =6.



**Figure IV.23 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC 50/50 selon le modèle de Langmuir à pH =12



**Figure IV.24 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la membrane PVA/CMC 50/50 selon le modèle de Freundlich à pH =12.

Les tableaux suivants montrent les paramètres de Langmuir de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA (100%) et PVA/CMC (50/50) :

**Tableau IV.3 :** Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA (100%).

PH	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	$K_L$	qmax (mg/g)	$R^2$	$\Delta G_{ads}(J)$	$K_F$	$n_F$	$R^2$
3	0.910	3.478	0.8527	-231.30	1.679	1.691	0.9610
6	1.400	7.267	0.7328	-825.24	1.096	1.375	0.9787
12	1.913	9.699	0.7339	-1590.95	1.201	1.267	0.9593

**Tableau IV.4 :** Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène sur les membranes PVA/CMC (50 /50).

PH	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	$K_L$	qmax (mg/g)	$R^2$	$\Delta G_{ads}(J)$	$K_F$	$n_F$	$R^2$
3	3.120	10.298	0.8586	-2790.683	1.800	1.443	0.9678
6	5.431	19.047	0.7154	-4150.152	3.171	1.210	0.9656
12	10.626	24.937	0.6487	5796.309	5.930	1.240	0.9072

Pour les deux membranes, le modèle de Freundlich semble mieux adapté avec un meilleur coefficient de corrélation  $R \geq 0.95$ . La valeur de facteur d'hétérogénéité de la surface  $n_F \geq 1$  suggère une adsorption favorable sur la surface hétérogène des membranes. La valeur négative de l'énergie libre  $\Delta G_{ads}$  indique une adsorption physique spontanée et la possibilité de régénération de ces membranes.

*Conclusión  
générale*



### **Conclusion générale**

Nous avons rapporté dans ce travail la synthèse et la caractérisation des membranes à base de polyvinylalcool réticulé avec le glutardaldéhyde, puis l'association de PVA avec un autre polymère qui est le carboxyméthyl cellulose (CMC) en formant une membrane à base de blend PVA/CMC afin d'augmenter le taux d'adsorption des colorants dans le domaine de traitement des eaux.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser ces membranes synthétisées, telles que: l'analyse FTIR, essais mécaniques, comportement thermique (la DSC), et gonflement.

L'analyse par spectroscopie FTIR a confirmé la formation du mélange PVA /CMC, et la réticulation avec le glutaraldéhyde. Ces résultats ont été confirmés par le comportement thermique des membranes.

Les résultats de l'analyse par DSC ont indiqué que le mélange PVA/CMC a une transition vitreuse  $T_g = 75^\circ\text{C}$ , située entre les deux températures des polymères purs, cela confirme la miscibilité du mélange, et le mélange se dégrade à partir de  $260^\circ\text{C}$ .

L'étude du comportement mécanique des membranes PVA /CMC testées en traction uni-axiale a montré que le polyvinylalcool pur possède un comportement d'un thermoplastique, alors que les membranes à base de mélange PVA /CMC sont un peu durs.

L'étude du gonflement a confirmé que le carboxyméthylcellulose augmente effectivement le taux du gonflement de PVA, grâce à ses groupements acide COOH.

Les résultats d'adsorption de bleu de méthylène par des trois membranes PVA100%, PVA/CMC 80/20 et PVA/CMC 50/50 indiquent que l'adsorption augmente avec l'augmentation de taux de CMC dans les membranes PVA, et le maximum de la capacité d'adsorption est obtenu à 50% de CMC.

Les isothermes d'adsorption indiquent que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps de contact, et la saturation est obtenue après 24 h de contact.

Le processus d'adsorption dépend du pH de la solution: la large augmentation de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène dans les conditions fortement basiques; est due à l'attraction électrostatique entre la charge négative de la membrane et la molécule déprotonée de colorant cationique.

Le polyvinylalcool réticulé par le glutaraldéhyde sans carboxyméthyl cellulose exhibe de plus faibles capacités d'adsorption. Dans ce cas, l'adsorption est basée seulement sur la présence d'une adsorption physique dans le réseau du polymère et sur la formation

## *Conclusion Générale*

---

des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyalkyles du polymère et le colorant. Pour le PVA/CMC, une nette augmentation de la capacité d'adsorption est observée; ceci montre que les fonctions acides contribuent largement au mécanisme d'adsorption.

*Références  
bibliographiques*



### **Références bibliographiques**

- [1] : N.Jarroux. Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, (2008).
- [2] : M.Akiyama, T.Tsuge, Y. Doi. Environmental life cycle comparison of Polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation. *Polymers*, p : 183–194 (2003).
- [3] : O. Pauline,R.Claire. L'utilisation des biopolymères dans l'industrie des emballages papiers complexes et laminés (2008).
- [4] :SC. Chen,Y. Lu .Micro and nano, fabrication of biodegradable polymers for drug delivery, *Adv, DrugDelivery*, p : 1621-1633 (2004).
- [5] : A.Hasimi, A, Stavropoulou, K.G.Papadokostaki, M.Sanapoulou. Transport of water in polyvinyl alcohol films, Effect of thermal treatment and chemical crosslinking, *European polymer*,p : 4098-4107 (2008).
- [6] : S.K.Saxena. POLYVINYL ALCOHOL (PVA) Chemical and Technical Assessment (CTA) (2004).
- [7] :H. Chirowodza. Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly (vinyl alcohol) microfibrills, *University of Stellenboschs*, p : 6 (2009).
- [8] : Y. Chen, and al. Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol)/native pea starch, *carbohydrate Polymres*, p:8-17 (2008).
- [9] : C. Cormary.photocommutation à l'état solide dans les complexes de ruthénium a ligand nitrosyl, vers réalisation de matériaux composites photochromes.
- [10] :G. Gaucher. Mise au point de nanoparticules polymères pour l'administration parentérale d'agents anticancéreux hydrophobes, *Thèse de doctorat, université Montréal* (2010)
- [11] : R.Fukae, T.Fujii, M. Takeo, T.Yamamoto. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with high isotacticity.*polymer journal*, pp : 1381-1386(1994).
- [12] : P. Jean, M.Ernest.Chimie des polymères (synthèse, réaction, dégradation).
- [13] : T .Sumer Gaaz,S.Abu Bakar. Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nano composites (2015).
- [14] : T.Heinze, K. Pfeiffer. Studies on the synthesis and characterization of carboxyméthylcellulose, *Universita Jena Humboldtstrabe, Germany* (1998).
- [15] : K.Ben Azouz. Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères (2012).

## *Références bibliographiques*

---

- [16] : J. F. CAPITANT. Communication présentée au 7<sup>o</sup>1<sup>e</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, 1967. [17] : Q.Linnisa, A.B.Pitaloka. International Journal of Chemical Engineering and Applications (2014).
- [18] : T.Heinze. Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. Article in Angewandte Makromolekulare Chemie (1999).
- [19] : K.Mayhong.préparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane vagasse, aproject report submitted to the Department of Chemical Science Faculty of Science, University Tunku Abdul Rahman (2013).
- [20] :N.Belhaneche-Bensembra, A.Bedda. Analyse de la relation structure, propriétés des mélanges PVC-PMMA.ANN, p : 79-90 (2001).
- [21] : C.Nakason, S.saiwari, A.Keesaman. Rheological propriétaires of maleated naturel rubber/polympropylene blend with phenolic modified polypropylene and polypropylene -g-maleic anhydride compatibilizers.polymertesting, p : 413-423 (2006).
- [22] :N.Chere missionoff.Handbook of polymer science and technology. Ney York (1989).
- [23] :B.François. Thèse de doctorat d'état, École Nationale Supérieure Des Mines De Paris. France (2013).
- [24] : L.C.Pierre. Mémoire de Maîtrise En Sciences Appliquées, Université de Montréal, Canada (2010).
- [25] :V.N.Ignatov, C.Carraro, V.Tartari, R. Pippa, M.Scapin, F.Pilati, C.Berti. Polymer, (1997).
- [26] : DJ. Aliouch. Cour de procédés d'adsorption et séparation membranaires, université m'hamed bougara boumerdes (2017).
- [27] :N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [28] : R.Desjardins. Le traitement des eaux 2<sup>eme</sup>édition revue, Édition de l'école polytechnique de Montréal (1990).
- [29] :W.J.Weber, P.M. Mc Ginley, L.E.Katz. WaterRes, P : 499-528 (1991).
- [30] : S.Magali. Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique, Université Paul Cézanne aix-Marseille III, France (2007).
- [31] :H.Aksas. Etude cinétique et thermique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de doctorat, université m'hamed bougara boumerdes (2013).
- [32] :M.H.Rachidi. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de nickel sur les apatitesphosphocalciques, Mémoire de CEA (1994).

## *Références bibliographiques*

---

- [33] :R.Lauwerys. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris (1990).
- [34] :I.M. Monarrez. Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'doctorat, institue agronomique Paris – Grignon (2004).
- [35] : DJ.Aliouche. Coure de phénomène de surface, université de boumerdes (2014).
- [36] : Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and partinium, J. Am. Chem. Soc. 40 P : 1361-1403 (1918).
- [37] : Freundlich, HMF. Over the adsorption in solution, J. Physical. Chem. 57, P : 385-471(1906).
- [38] : KM. Krupka. Understanding variation in partition coefficient kd Values, Enviromental protection Agency(1999).
- [39] : M.Hemati. L'adsorption industrielle.
- [40] : Afnor. Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris - La Défense (1988).
- [41] :T.El Mostfa. Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S.triazins en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, université de Poitiers(1993).
- [42] :N.J.Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OXd'élimination de polluants organiques, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2010).
- [43] :M.L.Sun, F.Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, J 2 730 (2007).
- [44] :M. Capon, V.Courilleu, M. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes : Culture et technique (1999).
- [45] : N, Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [46] :S.Rangabhashiyam, N, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering 1, P : 629–641(2013).
- [47] :A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, Journal of Hazardous Materials 167, P : 1–9 (2009).
- [48] :O.Kebiche. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants. Université Mentouri Constantine, Thèse de Magistère(1996).
- [49] :H.Desoille, J, J. Scherrer, R. Truhauter .Précis de médecine du travail.5ème Edition

## *Références bibliographiques*

---

Masson, P : 838-845(1987).[50] : H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto.Effect of Salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activatedcarbon, Langmuir 15, P : 5997-6003 (1985).

**[51]** :D.Ghemati. Selective Adsorption of 2-nitrophenol, Phenol, Hydroquinone on Poly (Vinyl Alcohol) Crosslinked Glutaraldehyde- $\beta$ -cyclodextrin Polymer Membrane, Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, Vol. 4, No. 1, P : 7-15 (2016).

**[52]** :T. Benhalima<sup>1</sup>, D. Lerari, H. Ferfera-Harrar, Preparation ofcarboxymethylcellulose-based hydrogel beads and their used as bioadsorbent of dye from aqueous solutions, .Journal of Materials, Processes and Environment. Vol.4. No2 (2016).