REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR SE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Titre du mémoire

L'étude d'adsorption des métaux lourds sur un hydrogel à base de poly (vinylalcool)

Réalisé par : *M*^{elle} Djeffal Sabrina

M*^{elle} *Hafid Imene

Diriger par la promotrice : *M*^{me} GHEMATI. DJ

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

***E**n premier, nous remercions le bon DIEU le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et de la patience pour être ce que nous sommes aujourd'hui et pour mener à terme ce modeste travail.*

***N**ous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice Mme Ghemati Djamila Maitre de conférences (classeA) au département de génie procédés, faculté de technologie –UMBB pour ses précieuses orientations, son aide, ses conseils et son souci de réaliser ce travail.*

Nous remercions aussi Monsieur Aksas Hamouche chef de département génie des procédés et Mme Abdallaoui Radia chargé de cours à l'UMBB d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

***N**ous voudrons aussi témoigner notre reconnaissance et exprimer toute notre gratitude à nos enseignants qui ont participé pour une grande part dans notre formation à l'UMBB.*

Dédicace

C'est avec un cœur plein de joie que je dédie ce modeste travail à:

À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur, que Dieu vous garde; Maman et papa je vous aime et je prie Dieu de les protéger du mal et de les récompenser.

À mes frères Ilyas et Yacine et ma sœur Yassmine et mes chères cousines adorées Thiziri, Lydia, Macellia.

A mon défunt grand père paix à son âme.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour.

A tous mes Amis et en particulier ma binôme Imen et ma chere Kenza,

Sabrina

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à celui qui m'a toujours encouragé et soutenu durant toutes mes années d'études.

Merci pour ton amour et ta confiance totale ...A toi très Cher Père.

Ce travail est le tien.

À Celle qui m'a tant bercé, tant donné et tant enseigné, toi qui m'as guidé dans le bon chemin, toi qui m'as appris que rien n'est impossible: à toi Maman. Ce travail est le fruit de tes efforts.

À Mes sœurs Hayet et Serine.

A Mon frère Riad.

À Mes oncles et leurs femmes et tantes, A mes cousins Tarek, Mounir et Youcef et mes cousines surtout Sarah, Dounia, Chainez, Amel, Kahina, Feriel, Lamia et Atika.

À Mes chères amies, Sihem, Amina, Maroua, Hana, Meriem, Yousra, Yasmine, Maroua, Rania, thanina pour tous les moments que nous avons partagés.

À ma cher binôme Sabrina, pour son soutien et pour les moments difficiles que nous avons partagé cette année.

À toute la promotion génie chimique 2019 / 2020

A tous ceux que j'aime.

Imen

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Résume

Introduction générale 1

CHAPITRE I : Les métaux lourds

I.1 Introduction 3

I.2 Définition 3

I.3 Origine des métaux lourds 4

I.4 Les sources d'émission..... 6

I.4.1 Sources d'origine naturelle 6

I.4.2 Sources d'origine humaine 7

I.4.3. Les sources anthropogènes 8

I.5 Répartition des métaux lourds dans l'environnement 8

I.6 Classification des métaux lourds 10

I.7 Forme des métaux dans les eaux 10

I.8 Impact des métaux sur l'environnement 11

I.9 Norme et réglementation 14

I.10 Techniques physico-chimiques d'élimination des métaux lourds 15

I.11 Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide..... 17

I.11.1. La précipitation 17

I.11.2. La substitution dans le réseau cristallin..... 17

I.11.3. L'inclusion (piégeage mécanique) 17

I.11.4. L'adsorption..... 17

CHAPITRE II : L'adsorption

II.1 Introduction 22
II.2 Définition 22
II.3 Classification des phénomènes 23
II.3.1. L'adsorption physique 23
II.3.1.1 L'adsorption physique non spécifique 24
II.3.1.2 L'adsorption physique spécifique 24
II.3.2. L'adsorption chimique 25
II.4 Mécanisme du phénomène 27
II.5 Nature du mode d'adsorption 28
II.6 La cinétique d'adsorption 29
II.6.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption 29
II.7 Classification des isothermes d'adsorption 30
II.7.1 Classification de Giles 31
II.7.2 Classification de l'UIPAC 32
II.8 Modélisation de l'adsorption 34
II.8.1 Modèle de Freundlich 34
II.8.2 Modèle de Langmuir 35
II.8.3 Modèle de BET 36
II.9 Thermodynamique d'adsorption 36
II.9.1 Caractérisation thermique 36
II.9.2 Energie d'activation 37
II.10 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption 37
II.10.1 Facteurs liés à l'adsorbant 38
II.10.2 Facteurs liés à la nature de l'adsorbat 39

II.10.3 Facteurs liés aux conditions opératoires 39

II.11 Critères du choix d'adsorbant 40

II.11.1 Généralités sur les adsorbants 40

II.11.2 Choix de l'adsorbant 41

II.11.3 Principaux types d'adsorbant 42

II.12 Les méthodes d'analyses des métaux lourds 44

CHAPITRE III: Les polymères et les hydrogels

III.1 Généralités sur les polymères 46

III.2 Définition 46

III.3 Classification des polymères 47

III.3.1 Selon leur nature chimique 47

III.3.2 Selon l'origine ..... …. 47

III.3.3 Selon leur domaine d'application 47

III.3.4 Selon leur structure des chaines 48

III.3.5 Selon leur comportement thermique ..... …. 48

III.3.6 Selon leur structure macromoléculaire 49

III.4 Types de polymères 49

III.5 La structure chimique des polymères 50

III.6 Structure physique d'un polymère 50

III.7 Les hydrogels et les gels 51

III.7.1 Généralités 51

III.7.2 Définition d'un gel 51

III.7.3 Propriétés des gels de bio polymères 51

III.7.4 Les hydrogels 52

III.7.4.1 Définition 52

III.7.4.2 Propriétés physico-chimiques des gels 53

III.7.4.3 Préparation des hydrogels 56

III.7.4.4 Méthodes de synthèse 57

III.7.4.5 Classification des hydrogels 59

III.7.4.6 Applications des hydrogels 61

III.8. Le poly (alcool vinylique) (PVA) 62

III.8.1 Définition 62

III.8.2 Structure du PVA 62

III.8.3 Propriétés physiques de PVA 62

III.8.4 Différentes méthodes de préparation des polymères (PVA) 63

III.8.5 Synthèse et propriétés des hydrogels de poly (vinyl alcool) (PVA) 65

III.8.6 Application de polyvinyle alcool 66

Conclusion génerale..... 68

Références bibliographiques……69

Liste des figures

Figure I.1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide....18

Figure II.1: Le modèle du double couche.....24

Figure II.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux…….....28

Figure II.3: Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....32

Figure II.4: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.....33

Figure III.1: Image d'hydrogel sec et gonflé.....55

Figure III.2 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation radicalaire 57

Figure III.3: Schéma de la réticulation enzymatique 58

Figure III.4: Méthode de synthèse des hydrogels par réaction entre groupements Fonctionnels 58

Figure III.5: Formation d'hydrogel par des interactions physiques.....59

FigureIII.6: Différents types d'hydrogels : (a) neutre, (b) anionique, (c) cationique.....61

Figure III.7: La structure chimique du polyvinyle alcool.....62

Figure III.8: Schéma de la saponification complète et partielle du poly acétate de vinyle (PVAc).....64

Figure III.9: Schéma de l'hydrolyse de l'alcool polyvinylique (PVOH)..... 64

FigureIII.10: Schéma de l'alcoolyse complète et partielle du poly acétate de vinyle (PVAc).....65

Les abréviations

- Cd : Cadmium
- Pb : plomb
- Zn : Zinc
- Cr : Chrome
- Hg : Mercure
- Cu : Cuivre
- Ni : Nickel
- As : arsenic
- Se : sélénium
- Co : cobalt
- Mn : magnésium
- Fe : Fer
- Ba : baryum
- O_2 : Oxygène
- Al : Aluminium
- B : Bore
- Z : numéro atomique
- ETM : élément trace métallique
- $Ni(OH)_2$: hydroxyde de nickel
- EDTA : Acide éthylène diamine tétra acétique
- ADN : acide désoxyribonucléique
- Xi : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite
- UIPAC : union international de chimie pure et appliquée
- K : constante de distribution de sorption,
- R : constante des gaz parfaits 8, 31447
- SAA : la spectroscopie d'absorption atomique
- UV-VIS : l'ultra-violet visible
- ICP-SM : la spectrométrie de masse
- PE : polyéthylène
- PVC : chlorure de vinyle
- PEHD : polyéthylène haute densité
- PVac : polyvinyle acétate
- PET : polyéthylène téréphtalate
- PVN : polyvinyle de nitrate

ملخص

الملوثات السامة مثل المعادن الثقيلة لها العديد من الآثار الضارة على الصحة والبيئة. الامتصاص هو الطريقة الأكثر استخدامًا لإزالتها بسبب بساطة تنفيذها وجوانبها الاقتصادية. ومع ذلك ، لا يزال البحث عن مواد ماصة جديدة وتحسين تقنية الفصل هذه مستمرين. يعد امتزاز الملوثات العضوية على البوليمرات تقنية فعالة بفضل تكلفتها المنخفضة وانتقائها العالي وتحويلها السهل ومكانتها المهمة كمواد قابلة للتحلل وإعادة التدوير. تطوير فئة جديدة من المواد عالية الأداء عن طريق التعديل الكيميائي ، يتطلب إتقانًا وتحكمًا في البنية والتشكل. في هذا السياق ، يقع عملنا في نطاق هدفه الرئيسي المتمثل في تثمين الهلاميات المائية المتشابكة كيميائيًا من خلال تسليط الضوء على تطبيقها المحتمل في المجال. كنا مهتمين بفحص قوة امتصاص بولي (فينيل الكحول) هيدروجيل من خلال عملية PVA على الضوء الذري. تسلط هذه الدراسة البيئي على المعادن الثقيلة. الامتصاص ، وقد يساهم ذلك في القلق المتزايد باستمرار بشأن استخدام مجال جديد واعد يتكون من تخليق المنتجات المتوافقة مع الماء والصديقة للبيئة .المذيبات السامة من قبل الصناعة.
لكلمات المفتاحية: معادن ثقيلة ، امتصاص ، بوليمر ، هيدروجيل ، بولي كحول فينيلا

Abstract

Toxic pollutants such as heavy metals have many harmful effects on health and the environment. Adsorption is the most widely used method for their removal due to its simplicity of implementation and its economic aspects. Nevertheless, the search for new adsorbents and the improvement of this separation technique are still ongoing. The adsorption of organic pollutants on polymers is an efficient technique thanks to their low cost, and their high selectivity, easy transformation and their important status as degradable and recyclable materials. The development of a new class of high performance materials by chemical modification, imperatively requires mastery and control of structure and morphology. It is in this context that our work falls within the scope of its main objective the valorization of chemically crosslinked hydrogels by highlighting their potential application in the environmental field. We were interested in examining the adsorption power of poly (vinyl alcohol) hydrogels on heavy metals by the atomic absorption process. This study highlights a promising new area which consists of the synthesis of water-compatible and environmentally friendly PVA-based products; this may contribute to the ever-growing concern about the use of toxic solvents by industry.
Keywords: heavy metals, adsorption, polymer, hydrogel, poly (vinylalcohol).

Résume

Les polluants toxiques tels que les métaux lourds ont de nombreux effets nocifs sur la santé et l'environnement. L'adsorption est la méthode la plus utilisée pour leur élimination en raison de sa simplicité de mise en œuvre, et de ses aspects économiques. Néanmoins, la recherche de nouveaux adsorbants et l'amélioration de cette technique de séparation sont toujours d'actualité. L'adsorption des polluants organiques sur des polymères est une technique efficace grâce à leur faible coût, et leur grande sélectivité, transformation facile et leur statut important en tant que matériaux dégradables et recyclables. Le développement de nouvelle classe de matériaux très performants par la modification chimique, nécessite impérativement une maîtrise et un contrôle de la structure et de la morphologie. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail qui a pour objectif principal la valorisation des hydrogels réticulés par voie chimique en mettant en évidence leur application potentielle dans le domaine environnemental. Nous nous sommes intéressées d'examiner le pouvoir d'adsorption des hydrogels à base de poly (vinylalcool) sur des métaux lourds par le procédé d'absorption atomique. Cette étude met en évidence un nouveau domaine prometteur qui consiste la synthèse de produits compatibles avec l'eau et respectueux de l'environnement à base de PVA, ceci peut contribuer à la préoccupation constamment croissante de l'utilisation de solvants toxiques par l'industrie.

Mots clé: métaux lourds, adsorption, polymère, hydrogel, poly (vinylalcool).

Introduction générale

Introduction générale

En Algérie, la situation en matière de dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un harmonieux équilibre avec la nature.

Très souvent, les substances chimiques contenues dans l'environnement sont difficilement biodégradables en raison de l'absence de systèmes de traitement ainsi que leur nature, c'est le cas des métaux lourds. Malgré leurs faibles concentrations, ils sont des espèces hautement toxiques, au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Pour cette raison, la protection est devenue une préoccupation majeure de notre société, en encourageant le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution. Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées: Parmi celles-ci, nous trouvons des processus physiques et chimiques classiques qui ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds, tels que la décantation, la coagulation-floculation, l'oxydation / réduction, échange d'ions, filtration membranaire, la sédimentation, et les techniques électrochimiques etc. Mais pour l'élimination de ces polluants elles s'avèrent inefficaces dans la plupart des cas à cause de leur faible efficacité d'élimination à faible concentration, il est donc nécessaire de réfléchir à trouver des méthodes économiques alternatives pour le traitement comme l'adsorption. L'adsorption est l'une des techniques les plus largement répandues pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. Ce processus est considéré comme l'un des procèdes les plus efficaces et les plus attrayants, il est d'une efficacité d'élimination élevée par rapport à des technologies classiques, mais il est conditionné par le choix de l'adsorbant.

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coute de plus en plus cher qui suscite une recherche

complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbants moins couteux à partir des matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des polymères.

Actuellement la demande en polymères connaît une croissance continue, enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaires spécifiques pour répondre aux nouvelles exigences dans plusieurs secteurs, de nombreux chercheurs se sont alors intéressés à des matériaux présentant des caractéristiques originales comme notamment les hydrogels.

Ces dernières années, les hydrogels ont suscité un grand intérêt de la part de la communauté scientifique et de l'industrie en raison de leurs excellentes caractéristiques, telles que la perméabilité, la biocompatibilité, leur caractère hydrophile ainsi que leur taux du gonflement élevé. L'hydrogel de PVA est apparu comme un adsorbant potentiel en raison de sa grande capacité du gonflement. Bien qu'ils soient utilisés commercialement dans de nombreuses applications

L'objectif principal de notre étude, vise à donner aux industries algériennes un outil de dépollution des eaux usées polluées par les métaux lourds qui est l'adsorption sur des hydrogels à base de polyvinyle alcool. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux moins couteux, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser, et ils ne nécessitent pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière.

L'étude bibliographique de ce travail est divisée en trois chapitres:

- Dans le premier chapitre, nous donnons des informations générales sur les métaux lourds, les différents types, leurs origines, l'impact sur l'environnement et sur la santé humaine, ainsi que les processus d'élimination et les règlementations en Algérie
- Un second chapitre où nous abordons le phénomène d'adsorption et les principales théories qui le régissent et les différents facteurs qui influencent le processus d'adsorption afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption et de contribuer à la compréhension du comportement d'ions polluants à l'interface.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les polymères et les hydrogels à base de poly vinyle alcool, définitions et types.

Enfin, une conclusion générale.

Chapitre I :
Métaux lourd

Chapitre I: Les métaux lourds

I.1. Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux et les sols, l'accent est mis ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément sur les métaux lourds [1], aussi nommés par éléments en traces (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se…). Ce sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement: l'air, l'eau, et les sols. Ces composés sont stables et hautement persistants, ils peuvent être accumulés et transférés aux organismes supérieurs des réseaux trophiques, ces éléments souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable et leur important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration et les a rendu ainsi potentiellement dangereux entrainant de sérieux problèmes écologiques et de santé publique.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent pas être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement. L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau [2].

I.2 Définition

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé et même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs définissent les métaux lourds comme des éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes selon leur densité minimum (de 3.5 à 6 g/cm^3), d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui de sodium (Z=11) et d'autre selon le danger présenter pour l'environnement et/ou pour l'homme [3]. Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments; car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides [4].

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), et le plomb (Pb) [5]. Les métaux qui pouvant être toxiques

pour les systèmes biologiques ont certaines caractéristiques communes à l'ensemble et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants:

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [6].

I.3 Origine des métaux lourds:

Dans la nature, certains métaux se présentent sous forme brute ou libre mais généralement, ils sont connus comme minéraux le plus souvent dans des liaisons insolubles avec l'oxygène, les silicates, carbonates, sulfures, phosphates…etc. Les métaux lourds sont donc des composants indispensables de notre terre et de tout ce qui s'y développe.

Ils sont présents partout, mais leurs concentrations peuvent varier, ils existent naturellement (à de petites quantités) ou anthropiques, la pollution par ces derniers se fait par deux voies les apports naturels proviennent de l'érosion naturelle des sols caractérisés par leur niveau géochimique, ils s'y ajoutent l'érosion des sols agricoles déjà contaminés par les retombées atmosphériques, les sources naturelles atmosphériques consistent en une émission de particules due aux activités volcaniques, aux feux de forêts ou aux particules du sol emportées par le vent, ou bien par des retombées atmosphériques, etc., l'autre voie est: les apports anthropiques qui proviennent des activités urbaines et industrielles et par l'utilisation des fertilisants dans l'agriculture [7]. Pour la plupart des métaux toxiques, le flux naturel est infime comparé aux émissions industrielles mais avec l'activité humaine et le développement industriel, ces quantités deviennent énormes. La dernière phase de la circulation d'un polluant dans la biosphère est constituée par la contamination des êtres vivants et parfois par la bioaccumulation dans l'organisme de ces derniers [8].

La plus grande partie des rejets en métaux lourds issus de l'activité humaine se fait dans les eaux et les sols.

- La source majeure des éléments traces dans des écosystèmes aquatiques est celle des effluents domestiques (notamment As, Cr, Cu, Mn et Ni), des centrales électriques au charbon (As, Hg et Se), des fonderies de métaux (Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Se et Zn en particulier) et des boues des stations d'épuration (As, Mn et Pb). Le relargage des métaux toxiques dans les milieux aquatiques entraîne une accumulation de ces éléments dans les sédiments. A ce niveau, ils peuvent être

précipités et immobilisés, mais il y a aussi possibilité de mobilisation et de diffusion vers les nappes phréatiques. Si l'eau des rivières enrichie en métaux lourds est utilisée pour irriguer les sols d'agriculture, le retour des éléments traces dans l'alimentation est également possible.

- L'inventaire réalisé par Nriagu et Pacyna (1988) indique que les sols reçoivent de grandes quantités en métaux toxiques provenant d'une large variété de déchets industriels. Les deux sources principales dans les sols sont les dépôts de cendres de la combustion de charbon et la décharge générale des déchets de produits commerciaux et industriels. Les déchets urbains représentent une source importante de Cu, Hg, Pb et Zn avec des contributions de Cd et de Pb via l'atmosphère. Les larges volumes associés au secteur agroalimentaire peuvent affecter considérablement la teneur en éléments traces dans certains sols, notamment des sols agricoles, sur lesquels ces déchets sont diversés. Les métaux lourds dans les boues des stations d'épuration ne présentent pas globalement de risque, mais dans certains cas, ces boues sont fortement chargées en métaux, de sorte qu'un déversement sur le sol est problématique; à l'échelle locale, cela représente parfois la plus importante source de pollution métallique [9].

Tableau I.1: L'origine de quelques métaux [10].

Métaux	Leurs provenances	Eaux	Sols
Chrome Cr	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surface.	*	*
Cadmium Cd	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants.		*
Cuivre Cu	Canalisation d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles.	*	*
Zinc Zn	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles ; galvanisation	*	*
Nickel Ni	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication des peintures.		*
Mercure Hg	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, fabrication de chlorure de vinyle		*
Plomb Pb	Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC).		*

I.4 Les sources d'émission

La pollution par les métaux lourds a pour sources deux origines: la première est naturelle tandis que la seconde est dédiée aux activités humaines.

I.4.1. Sources d'origine naturelle:

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches, aux infiltrations, ainsi qu'à la biolixiviation [11], la croûte terrestre est constituée de roches dont 95 % sont volcaniques et 5 % sont sédimentaires [12]. Les concentrations en métaux dans divers types de sols, peuvent varier d'un facteur de 1000. La teneur en éléments essentiels (Cu, Co et Zn) est généralement faible pour les sols provenant de l'érosion des roches volcaniques acides, comparée aux sols issus de roches sédimentaires. La redistribution des éléments résulte des phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, ou des activités chimiques et biologiques de solubilisation, de précipitation ou de complexation. Il existe des sources naturelles importantes, telles que l'activité volcanique et les feux de forêts, la contribution des volcans peut se

présenter sous forme d'émission volumineuse due à une activité explosive, ou d'émission continue de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. Généralement, le mercure atmosphérique provient du dégazage des terres et des océans, il est important de connaitre leur impact sur l'environnement. Il y a donc des sources de contamination naturelles une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols.

Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels deviennent des sources de contaminations des eaux dans les situations suivantes:

- L'exploitation des mines.
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments.
- Des éruptions volcaniques terrestres ou- sous-marines, qui sont en majorité issus de fissures immergées de la croûte terrestre d'où jaillit du magma [13].

I.4.2. Sources d'origine humaine:

Les activités humaines et le développement industriel qui s'en est suivi à partir du 19ème siècle n'ont pas été tout à fait inoffensifs à l'environnement, cet essor industriel a généré au fil de son avancement des déchets de plus en plus dangereux aux milieux naturel, dont principalement les eaux usées. Celles-ci sont classées en trois grandes catégories: les eaux usées domestiques, les eaux usées industrielles et les eaux de ruissellement par temps de pluies. Les eaux résiduaires industrielles se différencient selon l'usine dont elles proviennent et sont classées en quatre grandes catégories [14,15]:

- ✓ Les effluents issus du procédé de fabrication industriel.
- ✓ Les eaux des circuits de refroidissement.
- ✓ Les rejets des services généraux.
- ✓ Les rejets occasionnels.

Les métaux lourds, dans le milieu aquatique, proviennent principalement de ces eaux, soit du fait de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole.

I.4.3. Les sources anthropogènes:

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères, ils sont nombreux et variés:

- Les effluents domestiques et ruissellements des eaux de pluie en région urbaine.
- Les effluents d'extractions minières et industriels.
- Les activités pétrochimiques.
- Les métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides.
- Les apports de métaux provenant de zones rurales où les pesticides utilisés en contiennent.
- Piles au cadmium, batteries au plomb, …etc.

Tableau I.2: Les teneurs de principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et anthropiques en (tonne/an) [16].

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T /an)	
	Source naturelle	Source artificielle
Chrome (Cr)	44,000	30,77
Cuivre (Cu)	28,000	38,189
Nickel (Ni)	30,000	55,642
Plomb (Pb)	12,000	331,854
Zinc (Zn)	45,000	131,866

I.5 Répartition des métaux lourds dans l'environnement

a) Milieu aquatique:

Une fois arrivés dans l'environnement aquatique, les métaux se répartissent entre les différents compartiments de l'environnement aquatique (l'eau, les solides en suspension, les sédiments et le biote). Les métaux présents dans l'environnement aquatique peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. La plus grande partie des métaux lourds dissous est transportés sous des conditions physicochimiques normales fixée sur la matière en suspension sous l'effet du phénomène d'adsorption, ces métaux immobilisés dans les sédiments n'y restent pas définitivement mais peuvent se retrouver en solution dans l'eau sous l'action d'un acide par exemple. Les ions métalliques vont se

distribuer entre les différentes formes dissoutes, complexées ou associées, leurs associations avec les systèmes poreux jouent un rôle prépondérant dans leur mobilité et biodisponibilité via des mécanismes très complexes intervenant dans la mobilisation et la rétention de ces contaminants, des études ont montré une relation linéaire entre les teneurs en métaux lourds et la taille des particules pour des tailles inférieures à 16 μm dans des échantillons récoltés au même endroit, Il a été noté que dans la plupart des rivières l'équilibre ne peut pas être complètement établi entre les deux phases solide et aqueuse, à cause de la courte durée d'existence des métaux en solution et que ces derniers peuvent s'éliminer progressivement de la phase aqueuse en fonction de la distance parcourue [17-19].

b) Contaminations des sols par les métaux lourds:

L'approche environnementale décrit le sol à partir des interactions entre ses différents constituants, qu'ils soient inertes (eau, air, minéraux, etc.) ou sous formes d'êtres vivants, végétaux ou animaux, l'étude des sites et sols contaminés par les métaux est un des thématiques de recherche prioritaires. Les méthodes utilisées pour stabiliser les métaux lourds dans le sol se traduisent par plusieurs phénomènes, dont la majorité se déroule à l'interface adsorbant - espèce chimique susceptible d'être adsorbée. Ce phénomène mis enjeu à la dite interface est connu sous le nom d'adsorption. Les techniques biologiques semblent toutefois les plus prometteuses dans la mesure où elles ne nécessitent pas une excavation lourde (phytoremédiation), parce qu'elles ne nécessitent pas d'injecter dans le sol des solutions qui peuvent avoir un impact négatif sur la flore, les micro-organismes ou l'acidité du sol. De même, parmi les méthodes de stabilisation in situ des ions métallique dans le sol, l'utilisation des phosphates de calcium (apatites) est une méthode courante pour réduire la mobilité des métaux lourds dans les sols contaminés [20-23]. Elle est notamment considérée comme une méthode peu chère et très efficace pour le traitement des sols l'ajout d'apatites permet la précipitation de certains ions pour former des phases solides phosphato-métalliques peu solubles et géochimiquement stables. Il est évident que les phénomènes de complexation et de précipitation sont les majeures réactions de remédiation in situ des sols contaminés par les métaux lourds, la décontamination des sols est un problème très complexe. Chaque technique dispose des avantages et des inconvénients en termes de temps, de coût, de préparation du sol, de transport et d'effets secondaires. Chaque site est unique et demande une meilleure combinaison de ces

méthodes en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et hydrogéologiques du sol.

I.6 Classification des métaux lourds

Les éléments traces, et les métaux lourds en particulier, peuvent être toxiques, néanmoins un nombre d'entre eux, tels que Cu, Co, Mn, Zn, B sont aussi indispensables à la croissance des organismes vivants [24].

a) Les métaux essentiels ou oligoéléments:

Un métal est considéré comme essentiel lorsqu'il remplit des fonctions biochimiques bien précises dans l'organisme et que son absence entraîne l'apparition des symptômes pathologiques qui disparaissent lorsque le composé est à nouveau présent [25]. Les éléments essentiels peuvent provoquer deux sortes de réactions différentes alors: si un organisme ne contient pas suffisamment de l'un des éléments sous la forme d'un composé acceptable, une fonction peut être inhibée. Si un élément se trouve en concentration trop élevée, il peut avoir un effet toxique [26].

b) Les métaux non-essentiels ou métaux toxiques:

Un élément métallique est dit non-essentiel lorsqu'on ne lui connait aucune fonction biologique particulière. Généralement ces composés entraînent des effets toxiques délétères à partir de concentrations pouvant être très faibles, tels que le plomb, le cadmium, le mercure, l'arsenic, le nickel dont la présence est indésirable pour l'organisme [27].

I.7 Forme des métaux dans les eaux

Les métaux lourds font partie des substances polluantes minérales non biodégradables. Ils sont souvent la cause de défaillance des systèmes d'épuration biologique, destinés à réduire la pollution organique. Deux types d'effluents peuvent être distingués [28]:

a) Les eaux usées industrielles:

Les eaux de traitement de surface contiennent en général un nombre limité de métaux, mais à des concentrations élevées pouvant aller jusqu'à plusieurs grammes par litre.

b) Les eaux usées domestiques:

Les eaux usées ont une composition complexe, très hétérogène et variable dans le temps, ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se

trouvent en suspension ou dissoutes, la présence de matières organiques interférant et réagissant avec les métaux lourds peut rendre leur élimination par certaines méthodes, difficile et coûteuse. L'élimination des métaux est malaisée car ils peuvent se présenter dans les eaux sous forme colloïdale, soluble et en suspension [29].

Tableau I.3: Les différentes formes des métaux lourds dans les eaux [30].

Métaux lourds	Forme des métaux dans les eaux	
Chrome (Cr)	- Cr en suspension $Cr(OH)_3$	
	-Cr dissous	- Cr^{+6}
		- Cr^{+3}
Cadmium (Cd)	-Cd en suspension	
	-Cd dissous	-Sous forme ionique
		-Sous forme complexe
Plomb (Pb)	-Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
	-Pb dissous Pb^{+2}	
Cuivre (Cu)	-Cu en suspension	
	-Cu dissous	-Sous forme ionique Cu^{+2} essentiellement, mais possibilité de Cu^{+1}
		-Sous forme complexe
Etain (Sn)	-Sn en suspension (Oxyde,…)	
	-Sn dissous Sn^{+2}, Sn^{+4}	
Nickel (Ni)	-Ni en suspension [$Ni(OH)_2$, Cyanure de Ni, carbonate]	
	-Ni dissous	-Ni ionique Ni^{+2}
		-Ni complexe (Cyanure, EDTA,…)

I.8 Impact des métaux sur l'environnement

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel, pouvant affecter l'homme et les végétaux. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème.

La surcharge métallique dans les eaux de surface se transfère dans la consommation humaine et peut être l'origine de maladies graves et variées, certains métaux dits oligoéléments sont indispensables (Fe, Cu, Zn,…), mais en très faible quantité, ils permettent le fonctionnement de certains métabolismes aussi bien chez les végétaux, les animaux que chez l'homme [31] et présentent la particularité d'être essentielle pour les

organismes vivants mais aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration, les seuils d'essentialité et de toxicité peuvent être très variables suivant la nature du métal. Quand ils dépassent les limites d'adsorption spécifique pour chaque espèce vivante, ils engendrent des effets indésirables voire toxiques [32,33], d'autres métaux lourds tels que Pb, Hg, Cr et Cd sont en revanche très toxiques même à l'état de traces pour les organismes vivants (Homme, animaux, plantes, microbes) donc dangereux pour leur survie. Certains de ces métaux s'accumulent fortement dans les organismes vivants, et se retrouveront dans la chaîne alimentaire, on parle des métaux toxiques bioaccumulables [34].

TableauI.4: Les effets écologiques de certains métaux lourds [34]

Métal		Effets écologiques	Effets possibles sur l'homme
Métaux non essentiels	Plomb (Pb)	- La reproduction des poissons. - Ne se détruit pas seulement ; il change de forme. - Perturbe les fonctions des phytoplanctons et du sol, - Accumule dans la chaîne alimentaire tout entière.	- Néfastes sur l'hémoglobine (anémie), les reins et le système nerveux et cardio-vasculaires - Dommages au cerveau, -Perturbation du comportement des enfants agressivité.
	Cadmium (Cd)	- Les micro-organismes et l'écosystème du sol -Accumulation dans les écosystèmes aquatiques. -Provoque aux animaux une pression artérielle élevée, et des maladies du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.	-Les os (fragilité) et le système digestif. - Problèmes au système nerveux central et rénal et au niveau du système immunitaire. - Altération de l'ADN ou développement de cancer.
	Arsenic (As)	- Dur à transformer en produits solubles dans l'eau. -Les plantes l'absorbent facilement (des concentrations élevées dans la nourriture). -L'accumulation dans le corps des organismes d'eau douce (modification du matériel génétique des poissons).	- Psychoses organiques avec somnolence, troubles, délires, schizophrénie -Diminue la production des globules blancs et rouges. -Cancer de la peau, du foie ou un cancer lymphatique. -L'arsenic inorganique peut altérer l'ADN.
	Mercure (Hg)	-Retardement du développement des nouveau-nés toxique chronique et aigu.	-Effets sur le système nerveux et le cerveau (hydrargyrisme : tremblements, pertes de mémoires). -Toxique pour les voies respiratoires et les reins.

Métaux essentiels	**Chrome (Cr)**	- Stabilité peut atteindre 50 ans. - Migrer vers les nappes aquifères. - La combustion de boues contenant des composés chromiques cause un risque de formation de chromates.	- Eruptions cutanées et réactions allergiques. - Système immunitaire affaiblis. - Dommage au foie et aux reins. - Cancer des poumons (cancérigène sous forme Cr (VI)).
	Cuivre (Cu)	- Les milieux aquatiques sont menacés à une concentration > à 25µg.L^{-1}. - Contamine les eaux environnantes à des doses infimes (10µg.L^{-1}) pour de nombreux organismes : algues, mousses, micro-organismes marin.	-Produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN. -Suppression de la formation de pigments (cheveux blancs).
	Fer (Fe)	-Dangereux aux plantes, à l'air et à l'eau parce qu'il persiste dans l'environnement.	-Diminution de la distribution d'O_2. -Problèmes de rétines et risque de cancer du poumon.
	Nickel (Ni)	- Mobile dans les sols acides et rejoint les eaux souterraines. -Endommage les plantes dans des sols sablonneux et diminue la croissance des algues et des micro-organismes dans les eaux de surface -Provoque différents types de cancer chez les animaux vivant près des raffineries.	-Allergies de peau, maladie respiratoires. -Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate - Problèmes cardiaques.
	Zinc (Zn)	-Influe l'activité des microorganismes responsables de la décomposition de la matière organique. - Déséquilibre la faune aquatique et son écosystème -Diminue la production de biomasse dans des sols.	-Un excès de zinc cause des problèmes de santé éminents, tels que les crampes d'estomac, les irritations cutanées, vomissement, nausée et anémie.
	Manganèse (Mn)	- Problèmes de croissances, de formation des os et de diminution de la pression artérielle chez les animaux. -Absorption par la peau cause des tumeurs. - Des perturbations dans les mécanismes de la plante.	-Ralentissement du cycle de l'acide nitrique. - Coagulation du sang et problèmes de peau - Problèmes au niveau du squelette. - Changement de la couleur des cheveux.
	Sélénium (Se)	-Pénètre dans l'air lors de la combustion de charbon ou de pétrole, sous forme de dioxyde de sélénium. -Problèmes de reproduction des animaux.	-Nausées, diarrhées. -Fragilisation des ongles, perte de cheveux asthénie.

	Cobalt (Co)	- Réagie ou s'adsorbe avec d'autres particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau. -Les plantes peuvent avoir une déficience en Cobalt. -Accumule dans les plantes et le corps des animaux.	-Anémie, suppression de la synthèse des acides nucléiques. - Problèmes de vision et de cœur. - Détérioration de la thyroïde.

I.9 Norme et réglementation

L'établissement de normes des concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels rencontre des problèmes d'évaluation tels que la connaissance des seuils de toxicité, dosage des éléments toxiques et de leurs diverses espèces chimiques, l'unité de mesure (concentration, volume…). Il serait plus judicieux de considérer l'impact des rejets et non l'effluent ; cet impact est fonction du volume, du débit des cours d'eau récepteurs, du nombre, de l'importance des rejets et des fluctuations temporelles de ces paramètres.

Les rejets d'effluents industriels contenant des métaux font l'objet d'une règlementation sévère. Pour des raisons de santé publique, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a instauré quelques lignes directrices concernant la qualité requise pour qu'une eau soit considérée comme potable. Quelques paramètres tirés des recommandations sont présentés dans le tableau I.5 :

Tableau I.5: Normes de l'organisation mondiale de la santé pour les métaux lourds (World Health Organisation 2008) [35].

Métaux lourds	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Se
Norme de l'OMS (mg /L)	0,010	0,700	0 ,003	0,050	2	0,010	0,400	0,001	0,020	0,010

L'Algérie a par ailleurs promulgué un décret le 10 juillet 1993 concernant les concentrations en métaux des eaux de rejet des installations industrielles [35]. Ce décret fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement [36]. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5.

Tableau I.6: Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels [36].

Eléments	Al	Cd	Cr^{+3}	Cr^{6}	Fe	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Valeurs maximales (mg/l)	5	0,2	3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

I.10 Techniques physico-chimiques d'élimination des métaux lourds

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles [37]:

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide: électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

i. Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds:

Le traitement est toute réduction de la concentration des substances dangereuses dans les débits gazeux ou aqueux avant leurs versions dans l'environnement, ces procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds ainsi que leur efficacité sont données d'après le rapport [38] (2000 – 2001) de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques et sont représentées dans les tableaux I.7 et I.8 respectivement.

TableauI.7: Méthodes de traitements des principaux métaux lourds [38]

Les métaux lourds	Les solutions de traitement
Arsenic (As) Mercure (Hg) Plomb (Pb) Zinc (Zn) Vanadium (V) Argent (Ag) Nickel (Ni) Chrome III (Cr III) Chrome VI (Cr VI) Cadmium (Cd) Cobalt (Co)	Coagulation Filtres à sable Filtration sur charbon actif Pré chloration Electrodialyse Echangeurs d'ions Osmose inverse Haute concentration

Tableau I.8: L'efficacité des méthodes de traitements dans l'élimination des métaux lourds [38].

Métaux lourds	Mercure	Argent	Plomb	Cuivre	Zinc	Nickel	Chrome	Cadmium	Cobalt	Vanadium
Pré-chloration	**Améliore l'élimination de tous les métaux lourds**									
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-	
Filtres à sable	***	***	***	***	***		-	***	-	
Échangeurs d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	

- -: Pas d'effet.
- *: Peu d'effet.
- ** : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur.
- *** : Excellent.

Malgré que la filtration, l'osmose inverse et les techniques de séparation soient largement utilisés dans l'extraction des métaux lourds des solutions aqueuses, l'adsorption reste la méthode la plus économique et elle a prouvé son effet pour tous les métaux lourds.

I.11 Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide:

De nombreuses méthodes sont utilisées pour éliminer les ions de métaux lourds, les critères essentiels de choix d'une technique de traitement se résument au coût souvent élevé, et la capacité d'élimination à partir d'effluents avec de faibles concentrations d'ions. Dans ce qui suit, nous allons développer les processus physico chimiques à l'interface solide / liquide, qui permettent le piégeage des métaux lourds:

I.11.1. La précipitation :

Elle est efficace et de loin le procédé le plus largement utilisé dans l'industrie, car il est relativement simple et peu coûteux à exploiter, c'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides, dans un milieu naturel, les métaux se précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de phosphate ou de sulfures.

I.11.2. La substitution dans le réseau cristallin:

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin: sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

I.11.3. L'inclusion (piégeage mécanique):

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide. Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [39].

I.11.4. L'adsorption:

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- ✓ Adsorption physique (ou physisorption).
- ✓ Adsorption chimique (ou chimisorption)

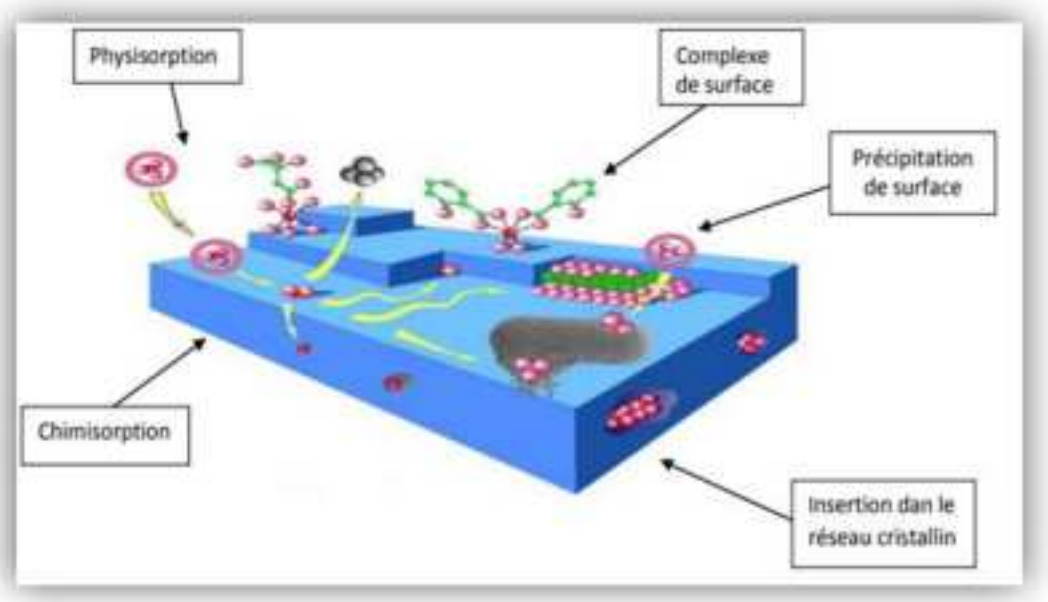


Figure I.1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [39]

Le tableau I.9 représente les principaux avantages et les inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [40]. On peut constater que chaque technique peut être employée pour des objectifs bien établis et des conditions opératoires de traitement bien déterminées.

Tableau I.9: Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants [40]

Technologie	Exemple	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl3, Polyélectrolyte	-Equipement simple - Décoloration Relativement rapide - Réduction significative De la DCO.	- Formation de boues. - Adjonction de produits chimiques nécessaires. - Fonctionnement onéreux. -Coagulants non réutilisables, Réduction spécifique de la couleur. - Peu d'informations sur la réduction De DBO et DCO.
Filtration Sur Membranes	Osmose inverse, Nano filtration, Microfiltration, Ultrafiltration	- Utilisation simple et Rapide, - Pas d'addition de produits chimiques, -Faible consommation énergétique, -Réduction de la couleur, -Grand volumes traités.	-Investissement important, - Sélectif - Encrassement rapide des membranes, - Pré et post traitement nécessaires.
Adsorption	- Carbone activé, Silice	-Réduction efficace de la couleur, -Technologie simple, -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	-Investissement et coût de fonctionnement élevés, -Lent et limité en volume, -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible, - Sélectif -Formation de boue.
Oxydation Chimique	Ozone Réactifs de Fenton Chloration	-Traitement de gros volumes, -Diminution nette de la Chloration, -Décoloration rapide et efficace, - Opération simple, -Oxydant puissant.	- Investissement et coût de fonctionnement élevés, - Efficacité limitée pour certains colorants, - Produits d'oxydation inconnus, - Cout élevé, - Produits d'oxydation inconnus, - Formation de sous-produits de chloration (cancérigènes).

Procédés Biologiques	Aérobie	-Approprié pour les Colorants Insolubles	-Spécifique à certains colorants, -Décoloration variable, -Grandes quantités de boues générées, -Besoins énergétiques importants
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site.	-Produits de dégradation inconnus, -Beaucoup de produits toxiques non dégradés, -Nécessite de grands réservoirs d'aération.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé quelques généralités sur les métaux lourds qui sont omniprésents dans notre société moderne, leurs sources et formes, d'une part leur développement a contribué à rendre la vie plus facile par le biais de différentes technologies mais les dangers afférents et encourus par l'humain et les récepteurs écologiques sont importants, d'autre part face à la réglementation de plus en plus exigeante le traitement des effluents chargés de métaux lourds est devenu l'une des préoccupations primordiales et constitue une priorité. En conséquence, ces métaux doivent être retirés des eaux usées et des sols, leur détermination dans les sédiments constitue un instrument d'observation, permettant l'évaluation du degré de pollution du milieu aquatique étudié. La plupart des techniques classiques de traitement reposent sur les principes de précipitation, d'adsorption et d'échange ionique, l'analyse des résultats de recherche sur l'élimination de métaux lourds par différentes techniques montre l'intérêt croissant des chercheurs de trouver un moyen efficace et en même temps économique, pour éliminer les ions de métaux lourds qui restent des polluants nocifs et persistants.

Malgré que différentes solutions soient apportées à l'échelle des études scientifiques ou des applications industrielles, d'autres voies restent à explorer. La plupart des auteurs ont utilisé la technique d'adsorption pour étudier certaines interactions chimiques soluté – solide, la détermination du mécanisme de piégeage des cations métalliques par un système poreux nécessite, la bonne connaissance de leur géochimie, la maîtrise de chacun des composants du système et plus particulièrement l'activation et la caractérisation de la surface du matériau à étudier. Les phénomènes de précipitation - dissolution et d'adsorption - désorption exerce une influence déterminante sur la spéciation

des métaux et leur mobilité vers la phase solide, pour cela nous procéderons dans le prochain chapitre à détailler ce phénomène d'adsorption et l'étude du transfert des ions métalliques dans un système poreux.

Chapitre II : l’adsorption

Chapitre II : L'adsorption

II.1 Introduction

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé, mais reste très onéreux et nécessites-en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore l'une des techniques et procédure les plus fiables adoptées pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées et des sols contaminés. À cause de sa grande capacité d'épurer les eaux.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz. Enfin le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [41], l'adsorption est un phénomène physico-chimique spontané qui provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [42]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [43], l'équilibre s'établit à une vitesse dépend de la température de la pression et des forces qui entrent en jeu entre le gaz ou le liquide appelé adsorbat, et le solide appelé adsorbant, souvent le processus est très rapide ne durant parfois que quelques secondes [44]. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité.

II.2 Définition

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, ce phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant la fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant,

le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption dépend à la fois de cette interface et ses propriétés physico-chimiques et des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Ce phénomène spontané 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: la chimisorption et la physisorption.

L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface.

II.3 Classification des phénomènes:

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

II.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procèdes d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption, ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température, gouverné par des forces attractives de nature physique mettent en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals et non spécifiques, souvent limitée par les phénomènes de diffusion et réversible; où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [45]. L'adsorption physique se produit à des températures basses, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les forces électrostatiques sont de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals, ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées lorsqu'elles opèrent, les énergies de liaison mises en jeu sont relativement faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol [46].

Les cations et les anions peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbés par la surface du solide, donnant lieu à la formation de multicouches: la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat, ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire, les ions interagissent soit dans la double couche diffuse soit dans la couche de stern (Figure II.1).

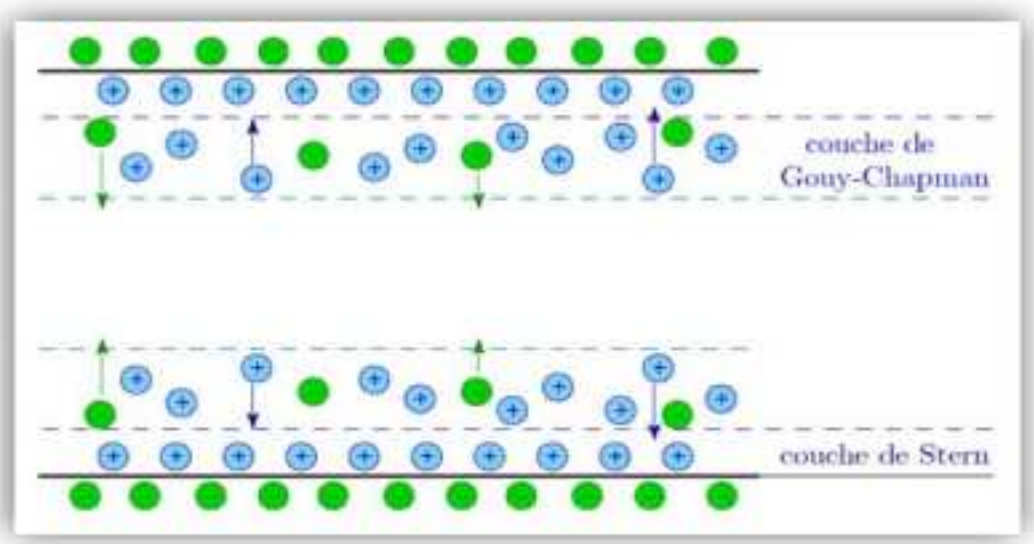


Figure II.1: Le modèle du double couche [46]

II.3.1.1 L'adsorption physique non spécifique

On parle d'adsorption non spécifique lorsque des ions, qualifiés d'ions indifférents, réagissent dans la couche diffuse, en jouant simplement le rôle d'ions compensateurs de charges sans que leur propre charge ne soit conférée à la surface de la particule solide. Dans ce cas, les ions sont principalement retenus par des forces électrostatiques (liaisons de Coulomb).

II.3.1.2 L'adsorption physique spécifique

L'adsorption spécifique fait référence au cas où les ions sont adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique. Les ions mis en jeu sont généralement désignés par le terme d'ions spécifiques. Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique). L'adsorption physique spécifique à lieu dans la couche dense de la

double couche de Gouy-Stern, les forces de Vander Waals (énergie de l'ordre de 4 à 8 kJ/mol) prédominent, à cause de la surface de contact plus importante.

II.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

C'est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant mettent en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [47]. Les molécules sont liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et se développe à haute température mettent en jeu une énergie élevée variant de 40 à 200 kcal/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, elle est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques. Les molécules adsorbées ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche ; car elles sont directement liées au solide. On peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et des isobares, la chaleur de chimisorption n'est pas constante et relativement élevée [48] ; mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées [49].

Le tableau II.1 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique:

Tableau II.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [49].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons	Physique, type Van Der Waals.	Chimique type covalent plus caractère ionique.
Chaleur d'adsorption	Environ 5 kcal/mol	Environ 10 kcal/mol
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre gaz-solide	Physique	Chimique
Spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu.	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Désorption	Facile	Difficile
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules.
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Très rapide et pratiquement indépendante de la température.	Lente
Les énergies de liaison	0 et 40 kJ/mol	> 40 kJ/mole
Prise de saturation	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Nature de adsorbat	La quantité d'adsorbat enlevée dépend d'avantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat.

II.4 Mécanisme du phénomène

L'adsorption est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, la séparation est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés, Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant, la capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe), de la concentration du produit en solution, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (temps de contact) et de l'affinité de la surface adsorbant-adsorbat.

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support, la détermination des paramètres cinétiques doit être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes, cette représentation de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

D'une manière générale la cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact, elle se fait en plusieurs étapes dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus:

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Diffusion externe: qui correspond au transfert de masse des molécules de l'adsorbat à la surface externe de solide (adsorbant). Ce transfert dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.
3. Diffusion interne (dans le volume poreux), qui est un transfert de masse interne de molécules de l'adsorbat vers le centre de l'adsorbant à travers les pores (les sites actifs) sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.
4. Diffusion de surface ou bien diffusion le long des molécules de l'adsorbat vers les pores de l'adsorbant. Ce déplacement est caractéristique d'un processus thermique dont la fréquence augmente avec la température.

5. Réaction d'adsorption: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à la corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

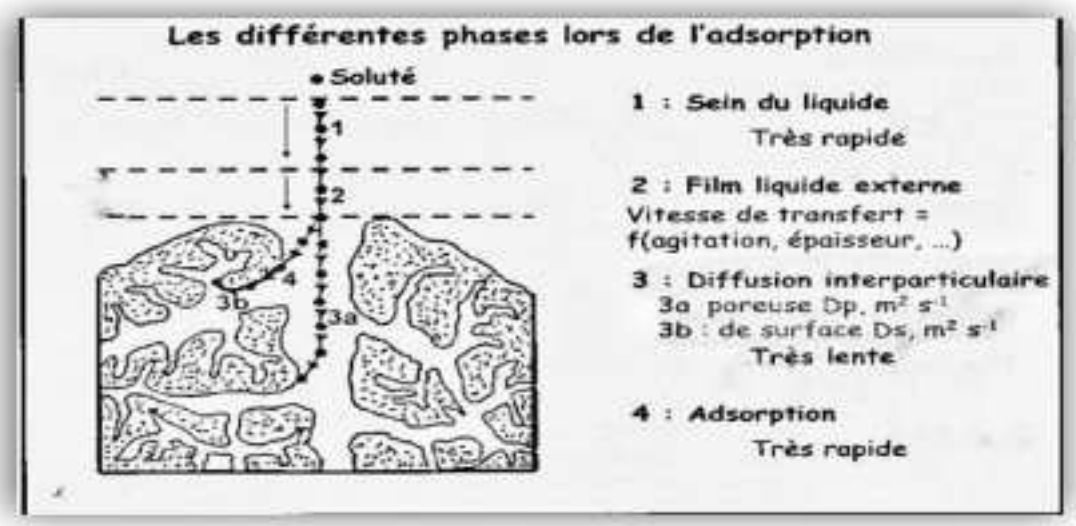


Figure II.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [49]

II.5 Nature du mode d'adsorption

Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées. L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction, différents types de liaisons peuvent exister simultanément (liaison de Van Der Waals, liaison ionique, liaison hydrogène, liaison covalente, ou par transfert de charge.).

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvant 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 électrostatique.

La désorption est moins connue par rapport à l'adsorption, cependant différents modes de désorption sont envisagés:

- Désorption par augmentation de la température.

- Désorption par diminution de la pression.
- Désorption par élution.
- Désorption par déplacement.

II.6 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbat/adsorbant. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, dont la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat. La connaissance de ce paramètre est donc d'un intérêt pratique considérable pour l'utilisation optimale d'un adsorbant et pour la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant permettant d'obtenir la cinétique la plus rapide possible [50].

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales sur l'adsorption dans le temps, mais une grande majorité d'entre eux sont traditionnellement basés sur des modèles de réaction du premier ou du deuxième ordre en ce qui concerne la quantité de soluté fixée [51].

II.6.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption:

a) Modèle de cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren):

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = \mathrm{k1(qe - qt)} \qquad \text{(Eq II.1)}$$

Avec :

- K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}).
- q_t : la capacité d'adsorption à l'instant « t » (mg/g).
- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, devient :

$$\mathrm{Ln}\,(q_e - q_t) = \mathrm{Ln}\,q_e - \left(\frac{K1}{2{,}303}\right) t \qquad \text{(EqII.2)}$$

b) Modèle de cinétique pseudo-deuxième ordre:

Le modèle d'ordre pseudo-seconde permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas de la liaison rapide des solutés sur les sites les plus

réactifs et celui de la liaison lente sur les sites de faible énergie. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dqt}{dt} = \mathrm{K2}\ (\mathrm{qe} - \mathrm{qt})2 \qquad \text{(Eq II.3)}$$

Avec :

- K_2: la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites qt= 0 à t = 0 et qt= qt à t = t, on trouve:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2\, q_e{}^2} + \frac{1}{q2}\, t \qquad \text{(Eq II.4)}$$

c) Modèle de la diffusion intra-particulaire

Webber et Morris ont prouvé expérimentalement que dans le cas où l'adsorption est contrôlée par diffusion intra particulaire, la fraction de soluté adsorbée est proportionnellement variable avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) pendant la phase initiale de la cinétique d'adsorption au cours de laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20% de la capacité maximale.

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$q_t = K_{int}\, t^{0,5} + X_i \qquad \text{(Eq II.5)}$$

Avec :

• K_{int} : la constante de la diffusion intra-particulaire ($mg/g\ min^{1/2}$).

•X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

Tableau II.2 : Résumé des principaux modèles de cinétique d'adsorption [51]

Modèle	Expression intégrée	Tracé
Pseudo –premier ordre	$\mathrm{Ln}\ (q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k1}{2{,}303}$	Ln (q_e-q_t) vs t
Pseudo- deuxième ordre	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2\, q_e{}^2} + \frac{1}{q2}$ t	$\frac{t}{qt}$ vs t
Diffusion intra-particulaire	$q_t = q_{int}{}^{0,5} + X_i$	q_t vs t 0,5

II.7 Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme est une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration du soluté adsorbable en solution, à une température constante. Lors du processus d'adsorption, on peut distinguer deux types de classification: la classification selon Giles et selon l'UIPAC.

II.7.1 Classification de Giles

Selon Giles on distingue quatre types d'isotherme principaux qui sont [52] :

- Les isothermes de type S (sigmoïde),
- Les isothermes de type L (Langmuir),
- Les isothermes de type H (haute affinité),
- Les isothermes de type C (partition constante).

Type S :

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Le type S indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface [53].

Type L:

Les isothermes de classe L, dite « Langmuir » présentent aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [54].

Type H :

Les isothermes de type H (High affinity) sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [55].

Type C:

Les isothermes de type C dite « partition constante ». Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [56].

La figure II.3 représente les quatre types d'isotherme selon Giles:

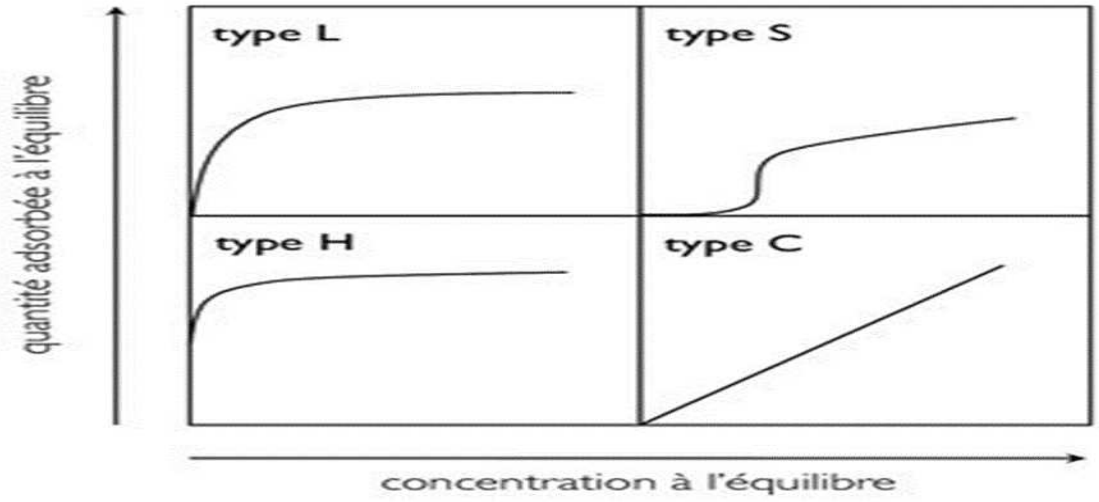


Figure II.3: Les isothermes d'adsorption en phase liquide [56].

II.7.2 Classification de l'UIPAC

Cette classification permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [57]:

L'isotherme de type I

L'isotherme de type **I** traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, une adsorption en monocouche correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme de type II

Est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (dont le diamètre moyen est supérieur à 20 nm) ou macroporeux. Le remplissage de micropores (formation de la monocouche) est suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme type III

Est le plus rare, dérive du précédent, avec une première partie complètement inexistante (le plus souvent pour des échantillons macroporeux). Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.

L'isotherme de type IV

Les isothermes de type IV sont associés au adsorbant plutôt méso-poreux (2nm <rayons de pores<50 nm). Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des méso-pores par condensation capillaire. Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V.

Les isothermes de type V

Pour les échantillons méso-poreux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. Comme pour les isothermes de type III, les multicouches sont formées dès les basses pressions. 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.

Les isothermes de type VI

Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme).

La figure II.4 représente les différents types d'isothermes de la classification IUPAC.

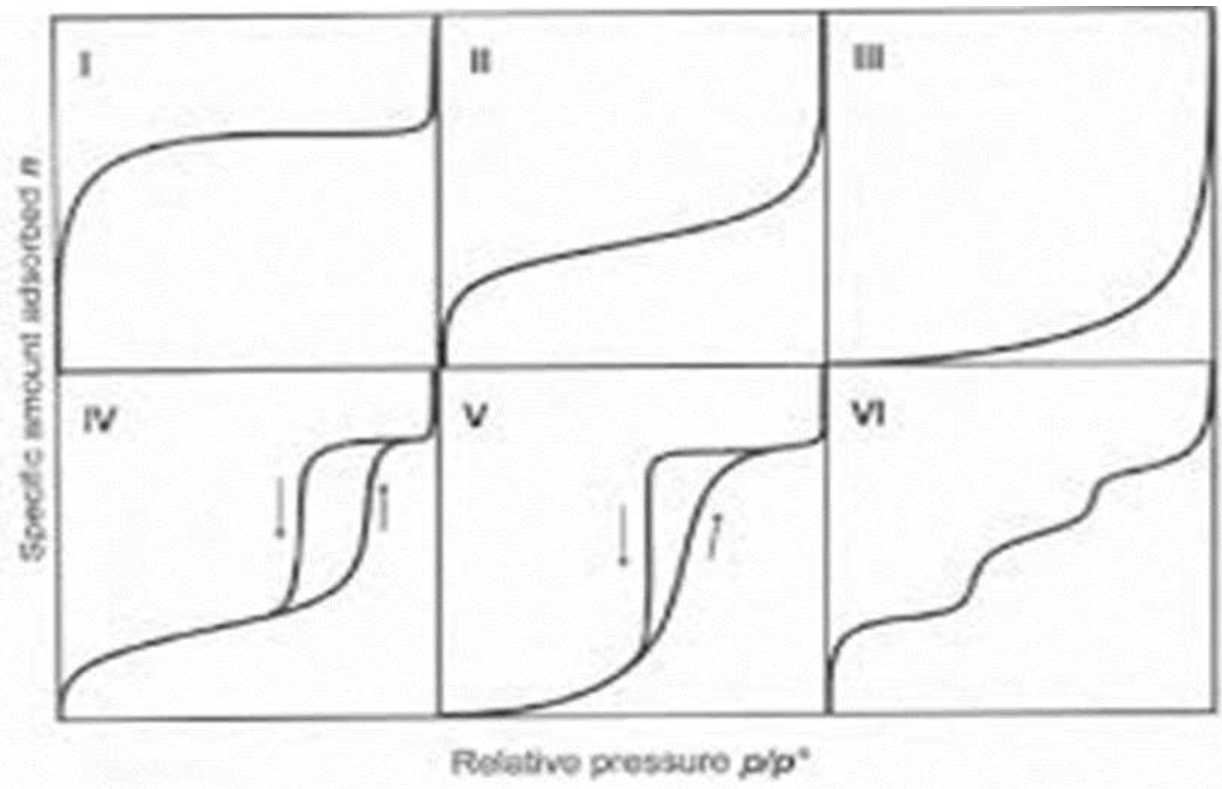


Figure II.4: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [58].

II.8 Modélisation de l'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués, Parmi les modèles les plus répondu, on distingue :

II.8.1 Modèle de Freundlich:

Le modèle de Freundlich (1926) simple et empirique, cet isotherme peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais il été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, ce modèle est appliqué en adsorption multicouche.

Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites d'adsorption (surface d'adsorption hétérogène: sites d'adsorption énergétiquement différents), il est le plus communément utilisé. Il repose sur l'équation suivante:

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \quad \text{(Eq II. 6)}$$

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

$$\text{Ln } q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad \text{(Eq II.7)}$$

Tel que :

- K_F : la constante de Freundlich (mg $^{(1-1/n)}$, L$^{-(1/n),}$ g^{-1}).
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).
- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

La constante 1/n adimensionnelle donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. La relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption q_m est:

$$K_F = \frac{q_m}{{C_0}^{1/n}} \quad \text{(Eq II.8)}$$

Il est généralement admis que des faibles valeurs de 1/n ; (0,1<1/n<0,5) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée (0,5<1/n<1) ou faible (1/n>1). Il faut noter que si 1/n tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

II.8.2 Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. La théorie de Langmuir (1918) 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 sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche,
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie ci-dessous :

$$K_0 = (a_{\text{complexe}})_{eq} / (a_{\text{site libre}})_{eq} \times (a_{\text{soluté}})_{eq} \quad \text{(Eq II.9)}$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K_0 par K_L, devient :

$$KL = \frac{q_e}{c_e(q_{m-q_e})} \quad \text{(Eq II.10)}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{q_L . C_e}{1+k_L C_e} = \theta \quad \text{(Eq II. 11)}$$

Tel que :

- K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg),
- θ : Taux de recouvrement,
- q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

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

$$q_e = q_m . K_L . Ce \quad \text{(Eq II. 12)}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \times C_e$) devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q. La linéarisation de l'équation conduit à l'équation:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m k_l}\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_m} \quad \text{(Eq II.13)}$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{(Eq II.14)}$$

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

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L:

$$RL = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{(Eq II.15)}$$

- Si RL>1 : les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- Si RL<1 : les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si RL= 0: l'adsorption est irréversible.

II.8.3 Modèle de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées: les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante, le modèle BET est couramment utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un adsorbant [59].

II.9 Thermodynamique d'adsorption

II.9.1 Caractérisation thermique

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

ΔG = enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG ($KJ.mol^{-1}$), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus

bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{(Eq II.16)}$$

- ΔG (KJ .mol^{-1}) : variation d'enthalpie.
- ΔS (J.mol^{-1} .K^{-1}) : variation d'entropie.

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

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre - 20 et 0 kJ / mol, cependant la chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation.

La relation thermodynamique ΔG = ΔH – TΔS associée à la relation Vant' Hoff :

ΔG = - RT lnK , nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring[60]:

$$\boldsymbol{ln\ K = \Delta S\ R - \Delta H\ RT} \quad \text{(Eq II.17)}$$

Avec $K = \frac{Ce}{C_0}$

$$\text{Ln K} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{(Eq II.18)}$$

K : constante de distribution de sorption,

R : constante des gaz parfaits 8, 31447 J.mol^{-1} .K^{-1}

T : température °K, la variation d'entropie (ΔS) est une mesure de désordre.

II.9.2 Energie d'activation

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius [61]:

$$E_a = (-2\ K')^{-1/2} \quad \text{(Eq II.19)}$$

Où

- K': La constante de vitesse d'adsorption,
- E_a : L'énergie d'activation.

II.10 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption:

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat et son efficacité dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

II.10.1 Facteurs liés à l'adsorbant:

a) Origine de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant. 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.

b) Surfaces spécifique:

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées et peut influer la capacité d'adsorption en la diminuant ou bien en l'augmentant selon le traitement ou la modification de la surface, elle est définie comme étant sa surface par unité de masse exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption. Certains solides dans les milieux naturels (argiles, silice…) possèdent des surfaces spécifiques élevées variables avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés).

c) La distribution de la taille des pores:

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. L'activation chimique peut augmenter la distribution des pores ainsi que la surface spécifique de l'adsorbant en utilisant différents activant chimiques [62]. La nature du précurseur, du matériau adsorbant ainsi que les méthodes et conditions utilisées pour la fabrication de l'adsorbant, déterminent la distribution de la taille des pores finale ainsi que les propriétés d'adsorption du matériau. La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption de composés organiques aromatiques.

d) La taille et la forme des particules:

Les particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant et augmente la surface du contact avec le polluant, pour une adsorption efficace, ils doivent mettre un volume poreux important avec une taille de pores légèrement plus grande que celle de l'espèce à piéger. Généralement l'adsorption d'une espèce se fera dans une cavité d'une taille supérieure, avec un facteur de l'ordre de [1.3-1.8] par rapport à la taille de l'espèce à piéger. Ainsi les petits ions et/ou molécules, comme les phénols, ont accès aux micropores, la matière organique naturelle aux mésopores et les bactéries aux macropores.

e) Surface chimique:

La nature physico-chimique de la surface et la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc. conditionnera la nature des liaisons adsorbant/adsorbat.

Alors l'existence d'une grande variété de groupements fonctionnels de surface fait que l'activité de l'adsorbant va dépendre essentiellement de leur origine et de type d'activation [63], ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et les potentielles électrocinétiques d'adsorbant donc permettent la fixation des molécules polaires.

II.10.2 Facteurs liés à la nature de l'adsorbat:

L'adsorption dépend de l'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.

La capacité de rétention d'un polluant est fonction de:

a - L'énergie de liaison de la substance à adsorber.

b - Sa solubilité: d'après Lundelius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant.

c- Dimension moléculaire: selon Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. Ceci est dû à la dimension des molécules et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne.

d- Polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire.

e- De sa concentration.

II.10.3 Facteurs liés aux conditions opératoires:

a) **Température:** elle influence à la fois la vitesse d'adsorption et la concentration à l'équilibre, en général l'adsorption est un phénomène exothermique d'où les résultats sont favorisés à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de température du type d'Arrhenius.

b) **Effet du pH:** un effet non négligeable sur les caractéristiques d'adsorption, dans la plupart des cas les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles pour les métaux lourds, les composés organiques c'est à partir du pH 6 et plus, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

c) **Cas des mélanges:** la présence simultanée de plusieurs substances (adsorption compétitive) influence les équilibres d'adsorption par la mise en jeu d'interaction, Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption et constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption.

d) **La dureté et la résistance des particules:** elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption, mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération, les caractéristiques de l'adsorbat et du milieu aqueux conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa concentration initiale [64].

II.11 Critères du choix d'adsorbant

II.11.1 Généralités sur les adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles sont les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaitre les gels de silice, puis dans les années 1939-1940 les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [65]. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 $m^2.g^{-1}$ et pouvant atteindre même quelques milliers de $m^2.g^{-1}$[66]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les polymères, les bioadsorbants et les alumines activées.

Tableau II.3: Répartition des pores d'un adsorbant [67].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($cm^3.g^1$)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
Micropores	< 2	0 .2 - 0 .6	400 - 900
Mésopores	2-50	0.02 - 0 .1	20 - 70
Macropores	>50	0.2 - 0.8	0.5 - 2

II.11.2 Choix de l'adsorbant

Dans le domaine industriel, la performance de l'adsorption est directement liée à la qualité de l'adsorbant. Il permet de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange [68]. Un bon adsorbant doit posséder des propriétés thermodynamiques et cinétiques intéressantes pour avoir un procédé rapide et diminuer les investissements, les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité et porosité. Tandis qu'une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité, chacun de ces grandeurs donne une information de nature différente du point de vue pratique, la surface spécifique mesure de capacité de sorption de l'adsorbant, la distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement, le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance, la distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption.

D'une manière générale le choix des adsorbants peuvent être basé sur plusieurs critères:

- **Capacité**: plus la capacité d'élimination des polluants est importante, plus la productivité est importante et mois les coûts d'investissement seront élevés.
- **Sélectivité**: c'est la capacité relative d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants.

- **Régénérabilité**: la régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la respiration (différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase de l'adsorption et à la fin de la désorption.) et détermine la capacité utile d'un adsorbeur.
- **Cinétique**: la recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduits à l'utilisation de cycle d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et diminuer les investissements.
- **Résistances mécanique, chimique et thermique**: les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires (pression et température), aux éventuelles attaques de différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.
- **Coût de fabrication:** le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

II.11.3 Principaux types d'adsorbant

Plusieurs matériaux sont utilisés dans les techniques d'adsorption. Il s'agit soit de produits naturels employés tels quels (terre ou foulon), ou d'origine minérale: argile, bauxite, alumine et gel de silice. Les autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique).

Dans l'industrie, les cinq grands types d'adsorbants « physiques » les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines et les argiles activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels, le charbon actif est un excellent adsorbant des molécules organiques et des gaz.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- Porosité interne.
- Fraction de vide externe.
- Masse volumique de la particule.
- Masse volumique réelle.
- Surface spécifique des pores.
- Rayon moyen des pores.

a) **Les argiles:** les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

b) **Le charbon actif :** les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallines élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur.

c) **Les zéolites:** les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$), où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, qui se différent par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2 /g, mais ils présentent une bonne sélectivité.

d) **L'alumine activée:** les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, ils ont une surface spécifique de 300m^2 /g.

e) **Les gels de silice:** les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si- OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2 /g.

f) Les adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart, des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Ce sont généralement des matériaux méso-poreux.

II.12 Les méthodes d'analyses des métaux lourds

Pour évaluer et comprendre la contamination du système aqueux avec des métaux lourds, des techniques d'analyse avec de faibles limites de détection sont nécessaires. Les différentes méthodes adoptées pour mesurer la concentration des ions métalliques sont principalement l'utilisation de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

En effet, la quantification et l'identification des métaux lourds (plomb, chrome, cadmium…etc.) par spectroscopie d'absorption atomique dans les eaux résiduaires comme dans l'eau potable et dans les denrées alimentaires en tant que méthode normalisée est un outil de très grande valeur pour assoir l'effet toxique de ces éléments sur l'environnement et la santé humaine.

La spectroscopie dans l'ultra-violet visible (UV-VIS) est aussi une technique qualitative et quantitative pour la détection des métaux tels que le Cd(II), le Cu(II), et le U(VI) au regard de sa sensibilité et spécificité.

Le dosage des métaux lourds par émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma couplé à une spectrométrie de masse (ICP-SM) constitue une autre voie d'analyse de ces éléments dans divers domaines d'applications au regard de sa sensibilité et sa sélectivité.

Le dosage de ces métaux par voltamétrie, technique électrochimique sélective et quantitatives, est une méthode très puissante pour la mesure de ces éléments traces qui peut détecter des concentrations extrêmement faibles [69].

II.13 Conclusion

Il existe plusieurs procédés physico-chimiques qui traitent les effluents chargés en éléments traces métalliques, tels que la précipitation chimique, le charbon actif, l'osmose inverse, la nano filtration, l'échange d'ions, et les procédés électromembranaires. Ces systèmes de traitements sont très efficaces mais en raison de leur cout élevés et la complexité de leur mise en œuvre, leur emploi est réduit. Actuellement, les recherches se sont orientées vers des procédés d'adsorption en utilisant un adsorbant précis.

L'efficacité de l'adsorbant dépend de nombreux aspects, notamment de la matière première de et sa méthode de préparation. L'avenir amènera sans doute à développer de nouveaux adsorbants encore plus spécifiques, plus aisément régénérables et à moindre coût. La prédiction des propriétés reste un point faible des connaissances actuelles, qui sera probablement corrigé dans les prochaines années.

Chapitre III :
Les polymères et les hydrogels

Chapitre III : Les polymères et les hydrogels

III.1 Généralités sur les polymères

Les polymères sont présents dans tous les domaines de notre vie, l'apparition de ces matériaux dans notre quotidien date d'un siècle et demi. Le terme polymère a été inventé par Berzelius en 1833. Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger a été l'un des principaux artisans a décrit la nature moléculaire de la synthèse des polymères, et été le premier à démontrer que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides. L'arrivée de la 1^{ere} guerre mondiale et ensuite la seconde a entrainé un rapide développement industriel et technologique de cette chimie de synthèse [70].

Ces matériaux sont couramment utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre.

III.2 Définition

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs molécules de faible masse moléculaire appelées monomères (motifs). Sur le plan dimensionnel, ces derniers se situent entre 0,2 et 1 nm alors que le polymère peut atteindre quelques milliers de nm et que la masse molaire du polymère est supérieure à 10 000 g. mol-^{1}.

Ils sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes), sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités.) L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. Un polymère tridimensionnel est constitué d'une seule macromolécule qui se développe dans les trois directions de l'espace; cette macromolécule tridimensionnelle atteint des dimensions macroscopiques [71].

Les polymères sont aujourd'hui devenus incontournables dans de nombreuses applications à cause de:

- Leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits finis.
- Leur faible coût,
- Leur propriété thermique, mécanique, électrique.
- Leur légèreté.
- Leurs propriétés de surface : anti-adhérence (Téflon) ou au contraire forte adhérence (pneu, peinture, colle)
- Leurs propriétés isolantes,
- Leur résistance à divers environnements chimiques: acides,

Cependant, l'inconvénient majeur de ces matériaux reste leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil ou la chaleur.

III.3 Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères [72]:

III.3.1 Selon leur nature chimique:

- **Polymères minéraux:** ils sont constitués soit de chaines renfermant un seul corps simple: diamant, graphite ou de chaines renfermant plusieurs hétéroatomes: (silicates, acides polyphosphoriques).
- **Polymères organiques**: c'est la classe la plus riche comme: les polyamides, les polyvinyles…etc.
- **Polymères mixtes:** doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones.

III.3.2 Selon l'origine:

- **Les polymères naturels:** sont issus des règnes végétal, animal ou minéral, le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux assure une place de premier choix depuis une trentaine d'années.
- **Les polymères artificiels (dérivés des polymères naturels) :** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.
- **Les polymères synthétiques:** les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [73].

III.3.3 Selon leur domaine d'application:

On regroupe les polymères en 3 grandes catégories:

- **Les polymères de grande diffusion**: appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous et une importance économique considérable.
- **Les polymères techniques:** qui ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques…) pour de nombreuses application.
- **Les polymères spéciaux:** ou polymères de fonction présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [74].

III.3.4 Selon leur structure des chaines: (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories:

- **Polymères linéaires ou monodimensionnels**: pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomère.
- **Polymères bidimensionnels :** dont certains peuvent produits par la nature (carbone, graphite, kératine...), ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.
- **Polymères tridimensionnels :** résultent de la polymérisation des monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la formation d'un réseau tridimensionnel, par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

III.3.5 Selon leur comportement thermique:

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles:

- **Les thermoplastiques** : un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent être des thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC).
- **Les thermodurcissables** : un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.
- **Les élastomères** : un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble, et se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutière,

- **Les élastomères thermoplastiques :** un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique, et sont le plus souvent des copolymères.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaine ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

III.3.6 Selon leur structure macromoléculaire:

La structure d'une macromolécule, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues pour l'utilisation du matériau (pur ou composite) élaboré à partir de cette macromolécule. L'arrangement moléculaire a un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Une chaîne de polymère représentée simplement en termes de perles liées ensemble (molécules ou monomères), peut avoir plusieurs types de structures.

- **Polymères à molécules linéaires:** formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes. La molécule linéaire peut être flexible et souple.
- **Polymère à molécule ramifiée:** le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales, c'est-à-dire d'autres molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale. Dans ce cas, la macromolécule ramifiées comporte plusieurs extrémités (>2).
- **Polymère à molécule réticulée:** un réseau tridimensionnel de macromolécules est construit en les reliant chimiquement, la jonction entre chaînes principales peut se faire: soit par un ou quelques atomes (le pontage chimique), soit par des brins de chaînes plus ou moins longs, le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation.

III.4 Types de polymères

Il existe deux types de polymères:

a) Les homopolymères.

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, nous trouvons:

- les homopolymères linéaires.
- les homopolymères branchés.

- Les homopolymères étoilés.

b) Les copolymères.

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, ils peuvent se classer dans différentes familles ou modes, nous trouvons:

- Le mode statistique.
- Le mode alterné.
- Le mode séquencé.
- Le mode greffé.

Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés.

Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

III.5 La structure chimique des polymères

Les chaines macromoléculaires résultent de l'assemblage d'unités de répétition. Cet assemblage est réalisé dans un réacteur à partir de petites molécules, appelées monomères lors de l'opération dite de polymérisation; la réaction de polymérisation peut être de deux types: la polymérisation par étape (polycondensation) ou la polymérisation en chaine (polyaddition). Ces deux types sont caractérisés par des cinétiques différentes. La structure chimique de l'unité de répétition ou motif est naturellement la caractéristique la plus importante pour définir un polymère, la structure chimique conditionne les interactions inter et intramoléculaire, de même les propriétés physicochimiques du matériau, la constante diélectrique, la résistance aux solvants et aux rayonnements etc.) Aussi les propriétés thermo physiques (température de transition, température de fusion ou de dégradation etc.), en outre la présence de groupes latéraux encombrants jouent un rôle important au niveau de la mobilité des segments de macromolécules.

III.6 Structure physique d'un polymère:

Les polymères semi-cristallins ont une structure physique composée de deux parties, amorphe et cristalline. C'est dans cette dernière que sont organisées les chaines macromoléculaires les unes par rapport aux autres, contrairement à la partie amorphe qui est spécifiée par l'absence d'ordre à grande distance. Dans la pratique, la cristallisation des polymères n'est que partielle. Ceux-ci sont appelés semi-cristallins. Les polymères sont constitués de régions cristallines, qui sont dispersées au sein du matériau amorphe. Pour que l'organisation des chaînes entre elles soit régulière, il faut un taux de cristallinité important [75]. Dans les polymères semi cristallins usuels, le taux de cristallinité se situe

entre 20 et 80 % alors qu'il peut atteindre 95 % pour le polyéthylène haute densité (PEHD). Lorsque le taux de cristallinité est élevé, l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres se retrouve être régulier. Lors de la fabrication du polymère, la structure physique se forme. Elle peut alors être différente suivant les conditions de fabrication, qui sont: la température, la pression… Par exemple, on cite le polyéthylène qui est un semi-cristallin alors que le polystyrène atactique demeure complètement amorphe.

III.7 Les hydrogels et les gels

III.7.1 Généralités

Les gels occupent une place de plus en plus importante dans les sciences des matériaux. Le nom « gel » est utilisé pour une grande variété de systèmes comprenant des solutions de polymères ou de particules minérales, la richesse et la diversité de leurs propriétés est liées à leur nature gel physique ou chimique et qui ont fait l'objet de nombreuses études sur les hydrogels, ces derniers ont été mis à profit, notamment dans l'industrie pharmaceutique. Les hydrogels interviennent également dans le domaine des techniques séparatives telles que les membranes. Ils sont également très utilisés dans le domaine des super-absorbants, des dépolluants (adsorption spécifique des colorants et polluants métalliques) et se manifestent dans divers applications à savoir : les industries agroalimentaires, cosmétiques, peintures et autres [76].

III.7.2 Définition d'un gel:

Un édifice tridimensionnel appelé réseau, gel ou réticulat composés d'au moins deux constituants. L'un fortement majoritaire qui est le solvant et l'autre une substance solide qui est finement dispersée à l'intérieur du solvant. Il est constitué de plusieurs chaînes macromoléculaires reliées entre elle par des nœuds (points de jonction, de ramification ou de réticulation). Les gels sont capables de gonfler dans divers solvants. A partir d'une solution ou d'une dispersion à l'état liquide, la formation du gel est le résultat d'une agrégation partielle des « particules » solides. On appelle cette transformation la transition sol-gel.

III.7.3 Propriétés des gels de bio polymères

La classe des gels de bio polymères constitue l'une des grandes classes de biomatériaux en raison de leur aptitude à fournir une gamme de composés, dont leurs structures et leurs propriétés sont différentes [77]. La biocompatibilité, la facilité de mise en œuvre, la fiabilité et la reproductibilité sont les principales propriétés couramment exploitées. Et grâce à ces propriétés, ces gels peuvent être largement utilisés dans le

domaine biomédical. Sous cette classe des gels, on trouve la classe des hydrogels qui peuvent être subdivisés aussi en deux groupes [78]:

- Les gels biostables (pour applications permanentes comme prothèses et organes artificiels).
- Les gels biorésorbables (après dégradation pour applications temporaires).

III.7.4 Les hydrogels

III.7.4.1 Définition :

Une matrice polymérique, hydrophile formée par un réseau tridimensionnel dans lequel le solvant du gonflement est l'eau ou de solvant organique, ou de fluide biologique.

Sa principale caractéristique se manifeste d'une forte tendance à gonfler en milieu aqueux et absorber une fraction significative d'eau en restant insolubles dans les solutions aqueuses en raison de la réticulation chimique [79], pour réponse à des stimuli de l'environnement comme (le pH, la température, la force ionique et le champ électrique) [80] et sa capacité à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Ce volume d'eau retenu à l'état d'équilibre affecte différentes propriétés d'hydrogels: perméabilité, propriétés de surface, propriétés mécaniques et biocompatibilité.

Les hydrogels sont soit des homopolymères, soit des copolymères ou des réseaux de copolymères de molécules hydrophiles présentant des propriétés particulières: hydrophile et insoluble dans l'eau, gonflement en sa présence, augmentation en volume en devenant mous et élastiques tout en maintenant leur intégrité structurale. Ces caractéristiques dérivent de divers facteurs:

- L'hydrophile est due à la présence de groupes polaires tels que: -OH, -COOH, -$CONH_2$, -HSO_3 portés par les chaînes de polymères.
- L'insolubilité dans l'eau est due à l'existence d'une structure tridimensionnelle du réticulat.
- L'élasticité est déterminée par le monomère hydrophile utilisé, ainsi que la densité de réticulation du polymère.
- La conservation de la structure est le résultat de l'équilibre entre les forces osmotiques crées par l'eau retenue par le polymère et les forces de liaisons exercées par les chaînes de polymères qui résistent à cette dilatation.

Suivant la nature des pontages mis en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels physiques des hydrogels chimiques.

- Dans les hydrogels chimiques, des liaisons covalentes assurent la cohésion du gel et l'équilibre du gonflement est déterminé par le taux de réticulation.
- Les hydrogels physiques présentent des pontages ioniques et des interactions de type van der Waals. Ils sont plus hétérogènes en termes de structure chimique que les hydrogels chimiques en raison d'enchevêtrement des chaînes.

III.7.4.2 Propriétés physico-chimiques des gels:

Pour tout matériau, les propriétés mécaniques physiques et chimiques jouent un rôle important pour déterminer s'il est adapté à une application donnée. Les hydrogels ont une large variété de propriétés qui les distinguent d'autres matériaux polymères et qui en font des matériaux très recherchés pour un grand nombre d'applications dans les secteurs des biotechnologies, du biomédical, de la pharmaceutique, ou encore de l'agroalimentaire. Ces propriétés sont très dépendantes des conditions environnementales auxquelles sont soumis ces hydrogels, de leur procédé d'élaboration ainsi que de leur teneur en eau.

a) Gonflement

Quand l'hydrogel est immergé dans un solvant compatible thermodynamiquement, le solvant diffuse dans l'hydrogel, et provoque une extension des chaînes considérable. Ainsi la diffusion du solvant provoque un gonflement du réseau certain jusqu'à un volume d'expansion qui peut être considérable. Cette expansion ou gonflement du réseau peut être exprimée par le taux de gonflement en volume ou en poids, le taux de gonflement en poids d'un hydrogel est déterminé selon l'équation:

$$G = \frac{m_{hg}}{m_{hs}} \qquad \text{(Eq III.1)}$$

m_{hg} : Masse de l'hydrogel obtenu à l'état gonflé dans l'eau distillée

m_{hs} : Masse de l'hydrogel obtenu à l'état sec.

Un hydrogel super-absorbant est défini comme un matériau qui subit un gonflement qui affecte plus de 95% de sa structure. La capacité d'un hydrogel gonfler dans l'eau dépend en premier du type de polymère et du degré de réticulation.

✓ **Mécanisme du gonflement:**

La vitesse et les mécanismes de diffusion peuvent être contrôlés en modifiant des facteurs tels que la composition du polymère, la densité de réticulation, la teneur en eau et la cristallinité.

La principale caractéristique de l'hydrogel est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter dans son absence. La relation entre le réseau formé et l'eau est un aspect important à prendre en considération, le caractère de l'eau dans un hydrogel peut déterminer la rétention des molécules piégées dans des produits de type gel. En existence d'un excès de solvant le gel absorbe des molécules de solvant jusqu'à atteindre un équilibre du gonflement qui est tel que le potentiel chimique du solvant dans la phase gel est égal à celui du solvant pur. La détermination de la variation volumique de l'échantillon permet de caractériser d'une part l'architecture macromoléculaire du réseau durant la synthèse, qui dépend des concentrations initiales en monomère et en réticulant, et d'autre part l'affinité du gel avec le solvant.

Quand un hydrogel sec commence à absorber de l'eau, les premières molécules d'eau entrant dans la matrice vont hydrater les régions polaires des groupes hydrophiles. Dès que le groupe polaire est hydraté, le réseau gonfle et expose les groupes hydrophobes qui interagissent alors à leurs tours avec les molécules d'eau, menant à une organisation particulière de l'eau de solvatation des régions hydrophobes. Quand les zones polaires et hydrophobes auront interagi avec les molécules d'eau, le réseau va imbiber de l'eau additionnelle en raison de sa force d'énergie d'osmose. Ce gonflement additionnel est opposé aux forces de liaisons parmi les molécules du réseau menant à une élasticité de la force de rétraction du réseau. Ainsi, l'hydrogel va atteindre un niveau de gonflement d'équilibre.

Le gonflement du gel est conditionné par la nature des chaînes des polymères précurseurs et par la densité de réticulation, l'eau de gonflement additionnel est présumée remplir l'espace entre les chaînes du réseau et/ou les centres des pores. De nombreux auteurs ont exploité cette propriété pour le développement de matériaux dans différents domaines. Par exemple dans le domaine des pansements, leur hydratation permanente est un atout majeur pour traiter les plaies.

Figure III.1: Image d'hydrogel sec et gonflé.

b) La biocompatibilité

C'est la capacité d'un hydrogel à interagir avec les tissus ou les muqueuses sans provoquer de réaction inflammatoire ou de réponse du système immunologique. Cette propriété importante doit être gardée à l'esprit lors de la conception d'un hydrogel à application biomédicale. La grande majorité des polymères naturels sont considérés comme plus biocompatibles que les polymères synthétiques. Le choix se fait donc de sorte que les produits de dégradation permettent d'aboutir de préférence à des produits naturels qui existent déjà dans le corps, tels que l'acide lactique, l'acide glycolique, le glucose, etc.

c) La dérivabilité

Les matériaux utilisés pour la formation d'hydrogels doivent être dégradés sur une période de temps, totalement ou partiellement selon leur domaine d'application. La biodégradation favorise également la libération contrôlée de principes actifs, de biomolécules et de cellules provenant des hydrogels. D'autres propriétés telles que la porosité, les propriétés mécaniques et les propriétés élastiques qui dépendent des densités de réticulation et de charge du réseau sont également importantes et doivent être prise en considération lors de l'élaboration d'hydrogels.

d) Sensibilité des hydrogels

Les hydrogels sont capables de subir diverses déformations voire dégradation dues à de nombreux facteurs. La température et le pH sont deux facteurs d'intérêt

intensifs de recherche, principalement en raison de leur importance dans les systèmes biologiques.

- Les hydrogels sensibles aux variations de pH contiennent des groupements acides ou des groupements basiques qui libèrent ou acceptent des protons en fonction du pH de l'environnement [81]. Cependant, les hydrogels contenant des fonctions acides gonflent davantage dans les milieux à pH élevé, et l'inverse est vrai avec des hydrogels contenant des groupements basiques.
- Les hydrogels sensibles aux variations de la température dite thermosensibles sont particulièrement intéressants pour des applications médicales. Ils changent de phase et de structure lorsqu'ils sont exposés à une température critique.

III.7.4.3 Préparation des hydrogels

Les gels peuvent être préparés à partir d'une large variété de matériels, d'origine naturelle obtenus des plantes et des animaux (protéine: collagène, polysaccharide: chitosan), ainsi des polymères synthétiques. Les hydrogels peuvent être préparés par des méthodes variées:

1. Copolymérisation/réticulation entre un ou plusieurs monomères et un monomère multifonctionnel, qui agit comme agent réticulant.

2. Réticulation de polymères linéaires et une combinaison de monomères et de chaînes polymères linéaires.

   Deux méthodes de réticulation sont possibles: réticulation chimique ou physique.

- **La réticulation chimique**: inclut la polymérisation radicalaire, la réaction chimique de groupes complémentaires, le recours aux enzymes ou à l'irradiation de haute énergie. Les réactions par radiation utilisent le bombardement électronique, les rayons gamma (γ), X, ou ultraviolets (UV) pour exciter un polymère et produire une structure réticulée. Quand la réticulation se produit par l'utilisation de composés chimiques, le système doit comporter au moins un agent de réticulation bifonctionnel capable de réagir avec les groupements fonctionnels contenus sur les chaînes polymères. Il réalise ainsi le pontage entre 2 chaînes moléculaires. Parmi les agents de réticulation les plus courants, on trouve le N, N'-méthylène bisacrylamide, le divinyl benzène, et le diméthacrylate d'éthylène glycol.

- **Une réticulation ionique ou physique:** est un procédé plus simple et écologique. A l'inverse d'une réticulation par liaisons covalentes, aucune molécule auxiliaire tels que les catalyseurs n'est employée et on évite l'utilisation d'agents de réticulation toxiques.

III.7.4.4 Méthodes de synthèse

a)Synthèse des hydrogels par réticulation chimique

Les hydrogels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les liaisons covalentes entre les macromolécules dans les gels chimiques peuvent être créées par différentes voies dont quelques-unes sont décrites ci-dessous :

✓ **Réticulation par polymérisation radicalaire**

Les hydrogels réticulés chimiquement peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire des monomères vinyliques ou l'addition à un macro-monomère en présence d'agent réticulant multifonctionnel et un amorceur photochimique, redox ou thermique.

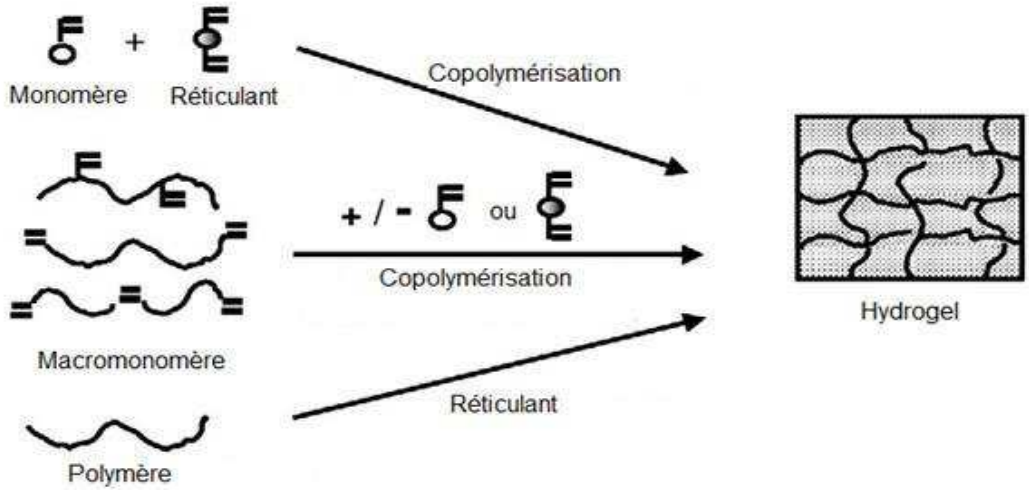


Figure III.2 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation radicalaire [82]

✓ **Réticulation chimique par des réactions enzymatiques**

Les enzymes sont aussi utilisés comme des agents de réticulation pour la formation des hydrogels chimiques, l'une des caractéristiques majeures des enzymes est le degré élevé de spécificité pour leur substrat qui limite les réactions secondaires. Il est possible de

contrôler et de prédire la cinétique de formation de l'hydrogel et d'accroître la densité de réticulation du réseau en modifiant la concentration enzymatique.

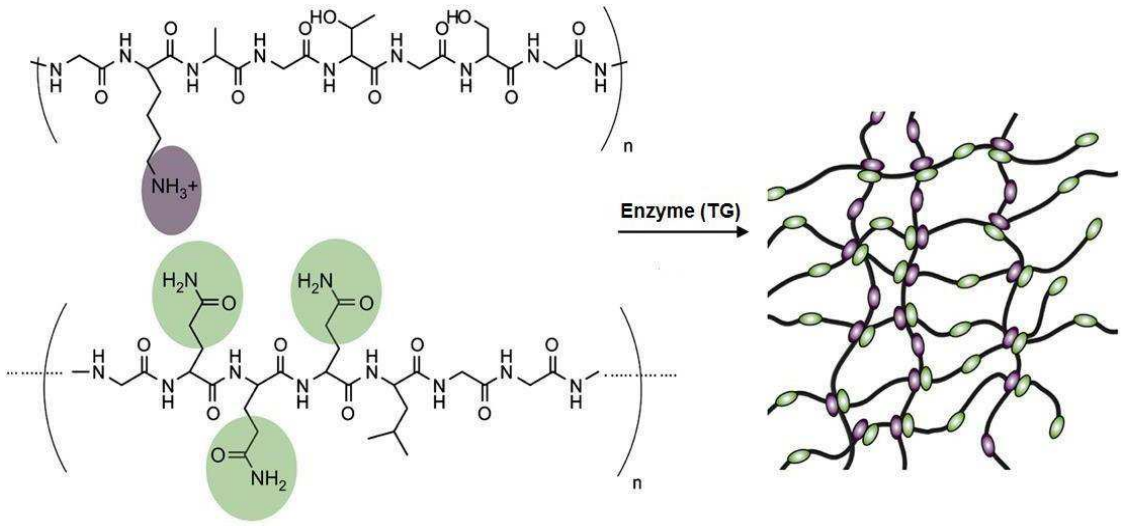


Figure III.3: Schéma de la réticulation enzymatique [82].

- ✓ **Réticulation chimique par réaction des groupements fonctionnels (de polycondensation ou polyaddition)**

La réticulation chimique peut aussi avoir lieu par interaction entre les groupements fonctionnels des polymères, par variation du pH ou de la force ionique.

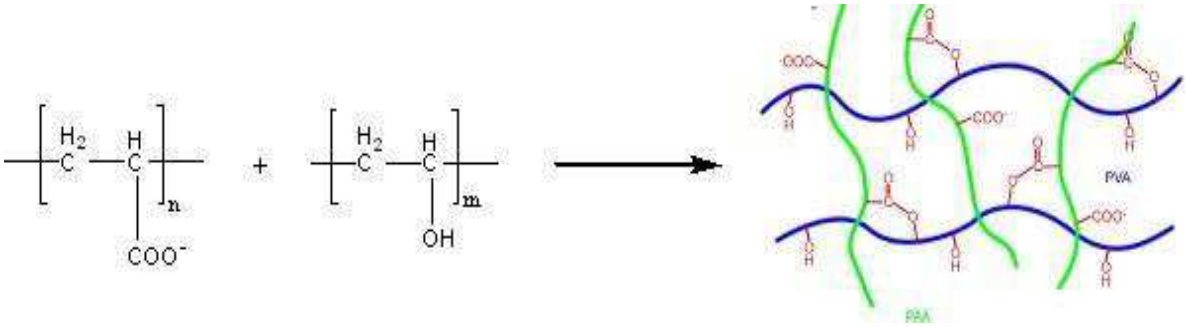


Figure III.4: Méthode de synthèse des hydrogels par réaction entre groupements fonctionnels [82].

b) Synthèse des hydrogels par réticulation physique

Les hydrogels sont dits "réversibles" ou "physiques" lorsque le réseau est un enchevêtrement de polymère tenu par des forces secondaires de type liaisons hydrogènes, Van der Waals, dipôle/dipôle, ioniques ou hydrophobes. On trouve:

✓ **Hydrogels formé par des liaisons hydrogènes**

Les hydrogels physiques résultent de l'enchevêtrement de chaines macromoléculaires en solution, formant des zones de jonctions réversibles. Généralement, il s'agit d'hydrogels dans lesquels les chaines macromoléculaires sont réticulées entre elles par l'intermédiaire d'interactions ionique, de liaisons hydrogène [83].

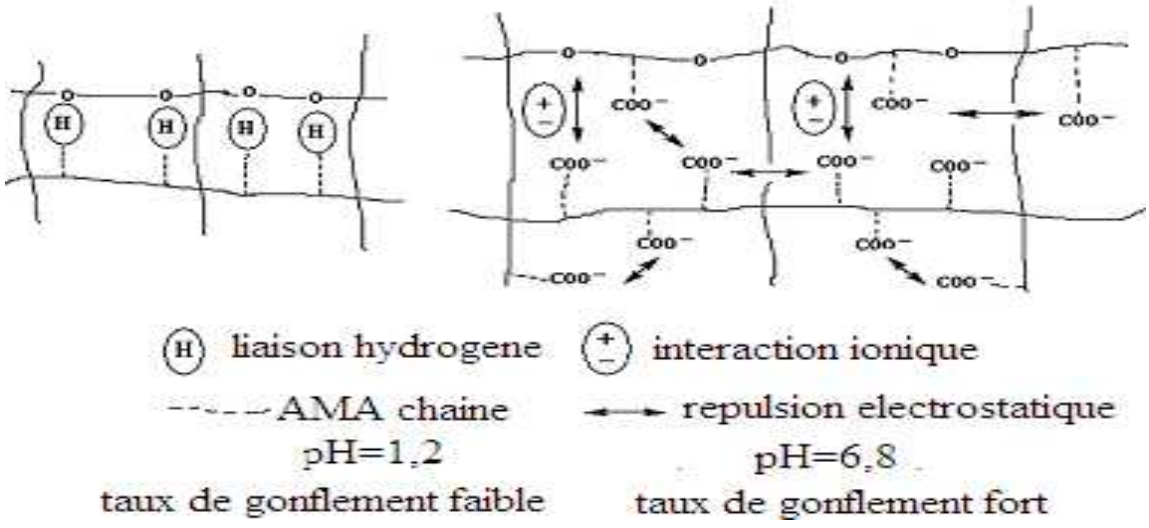


Figure III.5: Formation d'hydrogel par des interactions physiques [83]

✓ **Hydrogels formé par des interactions de Van der Waals**

Les interactions de Van der Waals est un autre type d'interaction physique qui peut être à l'origine d'une réticulation physique.

✓ **Hydrogels formés par des liaisons ioniques**

Ce type de réticulation peut se réaliser à l'aide de molécules anioniques ou cationiques selon la nature ionique du polymère.

✓ **Hydrogels formés par interactions hydrophobes**

Les hydrogels physiques résultent également par d'interactions hydrophobiques. Pour former des hydrogels à partir de polysaccharides, on peut avoir recours à une modification chimique, par exemple en greffant sur la chaine polysaccharides des groupements hydrophobes.

III.7.4.5 Classification des hydrogels

a) Les gels physiques

Les hydrogels peuvent être classés selon une structure physique caractéristique telle que: les hydrogels amorphes, les hydrogels semi-cristallins (cristallites dans des gels de

poly (alcool vinylique) (PVA), obtenus par congélation/décongélation successives) ou les hydrogels complexes interpolymères (formation de liaisons hydrogène).

Les hydrogels sont dits "réversibles" ou "physiques" lorsque le réseau est un enchevêtrement de polymères maintenu par des forces secondaires telles que des liaisons hydrogènes, ioniques ou hydrophobes. Les chaînes de polymères libres représentent un réseau transitoire dans les gels physiques puisque les sites de réticulation ne sont pas permanents. Lorsqu'un polyélectrolyte est combiné avec un ion multivalent de charge opposée, cela peut conduire à la formation d'un hydrogel physique appelé "ionotrope". D'autre part, lorsque deux polyélectrolytes de charge opposée sont mélangés, ils peuvent gélifier ou précipiter en fonction de leur concentration, de leur force ionique et du pH de la solution. Les produits de ces systèmes "physiquement" réticulés sont appelés complexes coacervates ou complexes de polyélectrolytes. Les interactions dans les hydrogels physiques sont réversibles et peuvent être annulées en variant les conditions physiques telles que la force ionique, le pH, la température, la contrainte mécanique ou en ajoutant un soluté spécifique qui entre en compétition avec l'agent de réticulation.

b) Les gels chimiques:

Dans le cas des gels chimiques, les chaînes sont reliées par des liaisons covalentes à haute énergie (150 et 900 $kJ.mol^{-1}$), conférant ainsi un caractère dit "permanent" aux nœuds de réticulation et donc aux gels. Elles ne dépendent pas de facteurs externes (température, pH, concentration, déformation mécanique...). Il existe deux grands choix de réticulation chimique essentielle: la réticulation des petites molécules et la réticulation "polymère-polymère" (polymères pré-fonctionnalisés avec des groupes fonctionnels réactifs), qui conduit à la formation de gels réversibles aux propriétés mécaniques intéressantes.

-Selon la structure chimique du polymère les hydrogels peuvent être classés principalement en deux groupes:

- ✓ **Hydrogel non-ionique (neutre):**

Les hydrogels non ioniques sont des polymères neutres, La présence de groupement hydrophile sur les chaines polymère du réseau d'hydrogel augment le taux de gonflement.

- ✓ **Hydrogel ionique (poly électrolyte):**

Les hydrogels ioniques sont des poly électrolytes formés de monomères chargés positivement ou négativement, dans ce cas les chaînes portant des groupes résistants à l'usure leur donnant un caractère anionique ou cationique ou les deux à la fois, ces groupes qui se dissocieront en réseaux polymères se chargent et libèrent des contre-ions.

- **Hydrogel anionique**

Les hydrogels anioniques sont des homopolymères acides ayant une charge négative ou des copolymères constitués de monomères anioniques ou neutres.

- **Hydrogel cationique**

Cette classe d'hydrogel appartient aux homopolymères ou copolymères chargés positivement qui constituent des monomères cationiques et neutres.

a **b** **c**

FigureIII.6: Différents types d'hydrogels : (a) neutre, (b) anionique, (c) cationique [83]

III.7.4.6 Applications des hydrogels:

TableauIII.1: Utilisation des gels [82]

Utilisations communes	**Utilisations moins communes**
Des colles en ingénierie tissulaire.	Implants mammaires
Hydrogels sensible à l'environnement.	Granules pour conserver l'humidité du sol en région aride
Les hydrogels qui sont sensibles à des molécules spécifiques telles que le glucose	Les pansements pour la guérison de brûlures ou autres blessures difficiles à guérir pansements gels sont excellents pour créer ou maintenir un environnement humide. Les ingrédients communs sont par exemple l'alcool polyvinylique, le polyacrylate de sodium, les polymères et les copolymères acrylate avec une abondance de groupes hydrophiles.
Les hydrogels permettent l'absorption et le débridement des tissus nécrosés.	
Les hydrogels sont utilisés dans les couches jetables.	
Les électrodes médicales utilisent de l'hydrogel composé de polymères (oxyde de polyéthylène, polyAMPS et poly(vinylpyrrolidone))	
Gels explosifs aqueux	
Lentilles de contacts (hydrogels de silicone, polyacrylamides)	

III.8. Le poly (alcool vinylique) (PVA)

III.8.1 Définition:

L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère synthétique semi-cristallin hydrosoluble contient le motif élémentaire -(CH_2-CHOH) n-, c'est une sorte de résine hydrosoluble, et qui a une excellente propriété filmogène, résiste à l'huile et aux produits chimiques.

Les hydrogels de PVA ont de nombreuses propriétés intéressantes et utiles: bonne résistance chimique, biocompatibilité et biodégradabilité. Ces propriétés jouent un rôle important dans la conception des produits et pour cela il est largement appliqué dans le textile, le bâtiment, la fabrication du papier, l'emballage, la transformation du bois, l'agriculture, l'imprimerie.

III.8.2 Structure du PVA

Le PVA n'est pas synthétisé par la polymérisation de son monomère structurel (c'est-à-dire l'alcool vinylique) en raison de sa nature instable. Pour la production commerciale de PVA, la matière première de base pour la polymérisation est l'acétate de vinyle (en tant que monomère). L'hydrolyse alcaline partielle contrôlée (saponification) de l'acétate de vinyle est effectuée lorsque le groupe ester de l'acétate de vinyle est partiellement remplacé par le groupe hydroxyle dans un environnement d'hydroxyde de sodium aqueux.

Le précipité de cette réaction est appelé PVA qui est partiellement cristallin lors de sa formation et se caractérise par des propriétés telles que la résistance chimique, la solubilité dans l'eau et la biodégradabilité. La durée de la réaction de saponification détermine le degré d'hydrolyse du PVA [84].

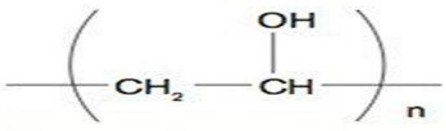


Figure III.7: La structure chimique du polyvinyle alcool [84]

III.8.3 Propriétés physiques de PVA

Les caractéristiques physiques (densité, cristallinité, formation de film, solubilité dans l'eau, volume molaire, degré de polymérisation, etc.) dépendent du degré d'hydrolyse, de la précipitation des cristaux, de la masse moléculaire et de l'humidité [85]. Le PVA est flexible, solide et dur, et possède des propriétés de barrière à l'oxygène et aux aromatiques.

La similitude des propriétés physiques le rend compatible avec les tissus humains, il est biocompatible avec une structure qui peut absorber les protéines et s'engagent avec une adhérence cellulaire minimale et n'ont pas d'effets toxiques donc, les membranes de PVA ont été largement développés pour des applications biomédicales. Certaines propriétés physiques de PVA pur sont énumérées dans le tableau III 2.

Tableau III 2: Les propriétés physiques du PVA pur [85].

Propriété physique	**Description**	**Propriété physique**	**Description**
Aspect	Aspect crémeux à blanchâtre, granuleux, poudre.	Point de fusion	230°C pour une hydrolyse complète, 180°C-190°C pour les produits partiellement hydrolysés.
Masse volumique	641 kg s/m^3	Point d'ébullition	228°C
Densité	1,19-1,31 g/cm^3	Stabilité thermique	Décoloration à ~100°C, fonce à plus de 150°C, décomposition à ~200°C.
Poids spécifique	1,3 (pour les produits partiellement hydrolysés, très visqueux).	Poids spécifique	1,3 (pour les produits complètement hydrolysés, très visqueux).
Stabilité à la lumière du soleil	Excellente	Température de transition vitreuse	75°C-85°C
Inflammabilité	Brûle comme le papier.	Chaleur spécifique	1,5 J/ (g K)

III.8.4 Différentes méthodes de préparation des polymères poly (alcool vinylique) (PVA)

Le poly (alcool vinylique) (PVA) peut être obtenu au stade industriel par plusieurs méthodes qui sont:

a) **Saponification du polyacétate de vinyle**:

La saponification partielle conduit au copolymère de poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) où les fonctions alcool sont présentes au maximum à 8O%. L'alcool

polyvinylique (PVOH) est obtenu par saponification complète (totale) du polyacétate de vinyle (PVAc) (figure III.8):

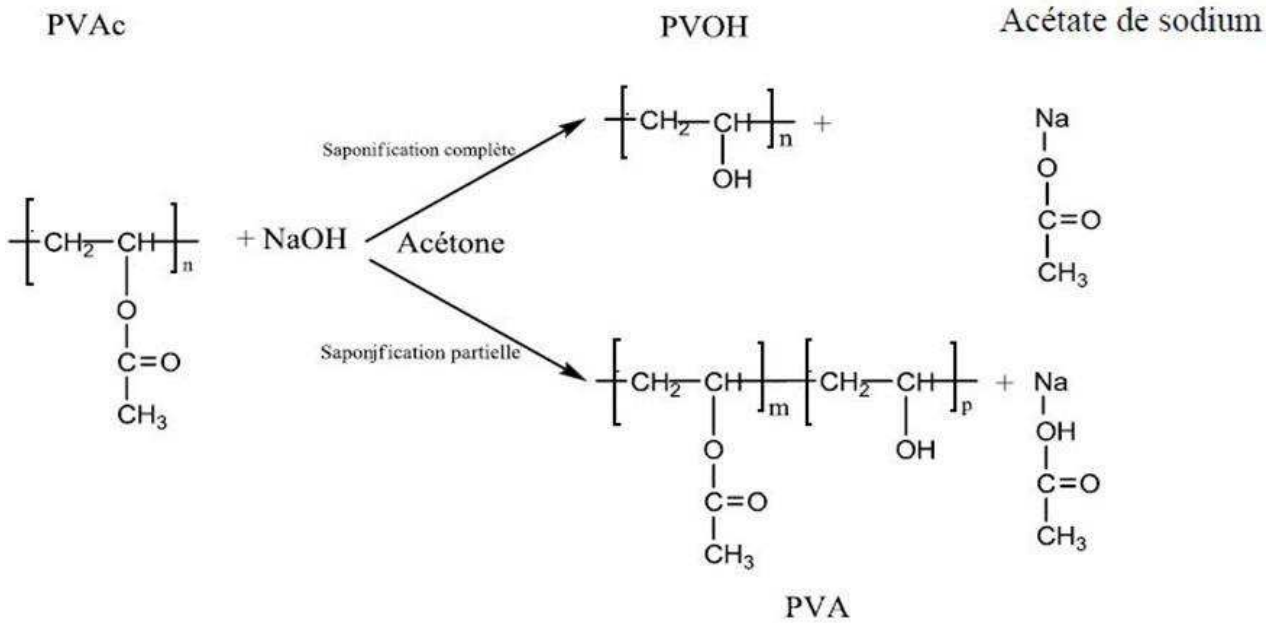


Figure III.8: Schéma de la saponification complète et partielle du poly acétate de vinyle (PVAc) [85]

b) **Hydrolyse du polyacétate de vinyl:** le polymère est obtenu par réaction, schématisée sur la figure III.9, entre l'eau et les fonctions acétates du polymère en milieu méthanolique.

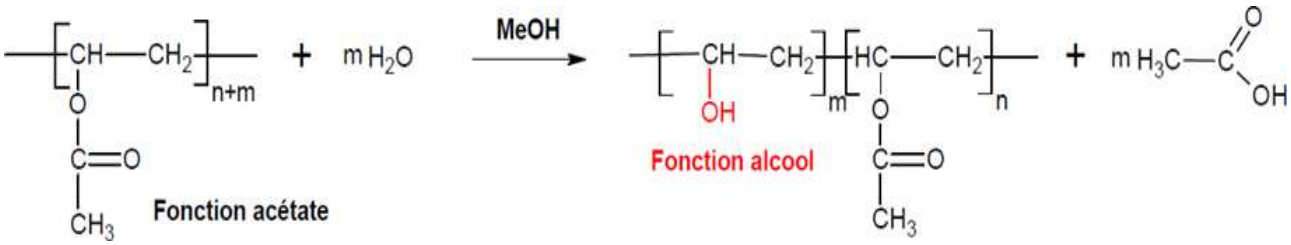
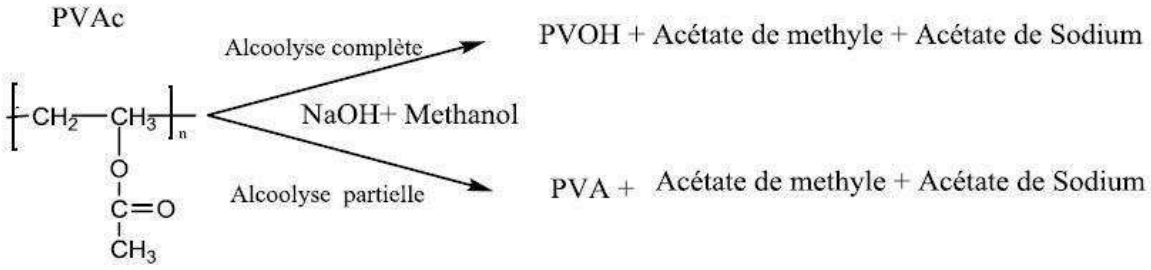


Figure III.9: Schéma de l'hydrolyse de l'alcool polyvinylique (PVOH) [33]

c) **L'alcoolyse du polyacétate de vinyle catalysé par une base en milieu méthanol ou éthanol:** au cours de la réaction, le copolymère sera de plus en plus sensible à l'eau, à la fin de la réaction le PVOH est complètement soluble dans l'eau et insoluble dans le milieu réactionnel, ce qui aide à séparer le produit final.



FigureIII.10: Schéma de l'alcoolyse complète et partielle du poly acétate de vinyle (PVAc) [85]

Le PVA est caractérisé par deux principaux paramètres selon la norme ISO 15023-1:

- Son degré de polymérisation (DP), c'est-à-dire la longueur de ses chaînes macromoléculaires.

$$DP = m + n \qquad \text{(EqIII.2)}$$

Tel que :

- m: le nombre d'unité monomère ayant une fonction hydroxyle (alcool).
- n : le nombre d'unité monomère ayant une fonction acétate.

- Son taux d'hydrolyse, le taux d'hydrolyse est la proportion de fonctions alcools dans le matériau. Il est défini par l'équation suivante:

$$\text{Taux d'hydrolyse} = \frac{m}{m+n} \times 100 \qquad \text{(Eq III.3)}$$

Le taux d'hydrolyse (TH) est généralement contrôlé par plusieurs paramètres, le temps de réaction, la concentration en catalyseur, la température, etc [86].

III.8.5 Synthèse et propriétés des hydrogels de poly (vinyl alcool) (PVA)

Le PVA doit être réticulé pour être utile dans plusieurs applications, il peut être réticulé:

- Chimiquement en présence d'agent de réticulation bifonctionnel à savoir: le glutaraldehyde [87], ou monofonctionnel à savoir : acétaldéhyde, formaldehyde ou épichlorhydrine.

Des hydrogels de PVA sont préparés par réticulation chimique avec le glutaraldéhyde comme agent de réticulation en solution aqueuse. Des liaisons sont formées entre les

groupes aldéhyde du glutaraldéhyde et les groupes hydroxyles du PVA. La structure des hydrogels obtenus est poreuse.

- Congélation et décongélation: dans le but d'éviter la toxicité et les problèmes d'extraction des molécules du réticulant chimique, une réticulation physique du PVA est développée. Elle consiste à congeler et décongeler une solution aqueuse de PVA. La stabilité et la structure du gel dépendent du nombre des cycles de congélation-décongélation [86]. Il a été prouvé que les gels préparés par cette technique sont stables et très élastiques à température ambiante.

Il est possible de réaliser des polymères réticulés par des liaisons physiques intermoléculaires, telles que: les liaisons hydrogène, les liaisons statiques, les liaisons de coordination, les liaisons hydrophobiques et les liaisons de Van der Waals.

En général, ces interactions forment des zones de jonction comme des microcristaux, des hélices, des complexes d'ions, et des micelles.

Le polyvinyle alcool (PVA) se gélifie en microcristaux par la technique de congélation-décongélation. Ces microcristaux sont formés par des liaisons hydrogène entre les points de réticulation à basse température. Le mécanisme de ce dernier est le suivant :

- L'eau libre dans une solution de polymère se congèle par refroidissement et les chaînes de polymères sont exclues.
- Ensuite, la concentration locale du PVA augmente et des liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère sont formés en conduisant à la formation de cristallites.
- Les opérations de la congélation-décongélation répétées conduisent à la formation des microcristaux et des réseaux tridimensionnelles solides.

III.8.6 Application de polyvinyle alcool

- Colle à papier avec de l'acide borique dans l'enroulement de tubes en spirale et la production de carton solide.
- Épaississant, modificateur, dans les colles à base d'acétate de polyvinyle.
- Revêtements de papier, revêtement anti-adhérent.
- Film hydrosoluble utile pour l'emballage.
- Produits d'hygiène féminine et d'incontinence adulte sous forme de support plastique.

- Barrière contre le dioxyde de carbone dans des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET).
- Effet cinématographique pratique et jeux d'enfants.
- Utilisé dans les gouttes oculaires (comme les larmes artificielles) et les solutions pour lentilles de contact.
- Fibre de PVA, comme renforcement dans le béton.
- Matière première du nitrate de polyvinyle (PVN), un ester d'acide nitrique et d'alcool polyvinylique.
- Comme agent tensioactif pour la formation de nanoparticules encapsulées dans un polymère.
- Utilisé dans les gants de protection résistant aux produits chimiques.
- Lorsqu'il est dopé à l'iode, le PVA peut être utilisé pour polariser la lumière.
- En tant qu'agent d'embolisation dans les procédures médicales.
- Utilisé en impression 3D comme structure de support qui peut ensuite être dissoute [88].

Conclusion

Les hydrogels continueront à être développés en trouvant des moyens innovants de contrôler la structure des pores et la cristallinité. Les polymères spécialement ceux développées pour le traitement des eaux devraient faire l'objet de recherches et d'industries pour de nombreuses années à venir, en raison de facteurs tels que le changement climatique, l'environnement, la pollution et la croissance démographique. Le PVA est apprécié pour sa solubilité, et sa biodégradabilité, qui contribuent à son faible impact environnemental global, ainsi que sa résistance aux solvants organiques, ont fait qu'il est préférable aux autres produits synthétiques polymères.

Le PVA est actuellement utilisé à l'échelle commerciale dans les diverses industries. La synthèse de produits compatibles avec l'eau et respectueux de l'environnement à base de PVA peut contribuer à la préoccupation constamment croissante de l'utilisation de solvants toxiques par l'industrie, ainsi que de nouvelles voies de préparation peut renforcer les propriétés et la durabilité pour que le PVA soit un matériau de remplacement efficace des polymères utilisés de manière conventionnelle, une série d'améliorations devraient être réalisées, notamment la résistance à la compression mécanique, la cohérence, la sélectivité dans les différents environnements de fonctionnement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les polymères spécialement développés pour le traitement des eaux devraient faire l'objet de recherche et d'industries pour de nombreuses années à venir, en raison de facteurs tels que le changement climatique, la pollution environnementale et la croissance démographique. Dans notre travail, nous sommes intéressés aux hydrogels de poly (vinylalcool). Les hydrogels PVA sont un choix évident, car ils ont des caractéristiques inhabituelles, un degré élevé du gonflement dans l'eau, un degré élevé de dureté, une nature caoutchouteuse et élastique, et une grande résistance mécanique, car la charge mécanique peut être répartie le long des cristallites de leur structure tridimensionnelle.

Le PVA est également apprécié pour sa solubilité, et sa biodégradabilité, qui contribuent à son faible impact environnemental global. Ainsi que sa résistance aux solvants organiques qui augmente avec le degré d'hydrolyse.

Dans le but de fournir des solutions pour l'élimination des traces métalliques en particuliers, l'avant-garde de la recherche vise à accroître l'efficacité des procédés de décontaminations précisément la technique d'adsorption.

Compte tenu de ce qui précède, la synthèse de produits compatibles avec l'eau et respectueux de l'environnement à base de PVA peut contribuer à la préoccupation constamment croissante de l'utilisation de solvants toxiques par l'industrie, ainsi que de nouvelles voies de préparation peuvent renforcer les propriétés et la durabilité pour que le PVA soit un matériau de remplacement efficace des polymères utilisés de manière conventionnelle, ces hydrogels continueront à être développés en trouvant des moyens innovants de contrôler la structure des pores et la cristallinités.

Malheureusement, nos recherches théoriques n'étaient pas réalisées à l'échelle expérimentale, à cause des perturbations et la suspension de stage pratique en prévention de Covid19. On aurait aimé d'étudier les résultats expérimentaux et les modèles d'adsorption qu'il leur correspond pour contribuer à l'optimisation de procédé étudié d'un côté et d'autre coté pour confirmer et appliquer les notions théoriques abordées dans notre document.

Références Bibliographique

Références bibliographiques

[1] R0. Naseem, S.S. Tahir. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, Water Res. 35 (16), 3982 – 3986 (2001).

[2] G. Mimane, A. Benghalem, R. Zaouaoui. Étude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée, mémoire de fin d'études Master, Université de Sidi Bel-Abes (2000).

[3] M. Popescu, J.M. Blanchard, J. Carré. Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels, émissions, fumées, odeurs et poussières. New York, (1998).

[4] M. Dinetto. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Dossier SAM-les métaux lourds. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (1997).

[5] M. Vertigo. La revue en science de l'environnement, vol N°2 (2006).

[6] M. Dinetto. Dossier SAM – les métaux lourds. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (1997).

[7] R. Daniel, M.Meybeck, L. Lestel. Bilans métaux lourds, CNRS, Paris (2002).

[8] B. Mazini. Pollution de l'environnement et santé humain: mesure, évaluation et impact des contaminations chimiques et biologiques dans les produits de la pèche au niveau du littoral marocain. Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi. Tanger (2012).

[9] J. O. Nriagu, J. M. Pacyna. Nature, 333, 134–139 (1988).

[10] C. Juste. Valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines. Trib. Cebedeau, 432, pp 461-467 (1979).

[11]N. Bodries. Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne, environnemental journal, 35(2), 55-62 (2003).

[12] I. Thornton. Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils Edition. Applied Science Publisher, London, 1-34 (1981).

[13] LA. Klein, M. Lang, N. Nash, SL. Kirschner. Sources of metals in New York City waste-water. lWPCF 46, 2653-2662 (1974).

[14] M. Degrémont. Technique de l'eau, 10ème Edition, Rueil Malmaison (2005).

[15] J.C Boeglin, J.L Roubaty. Pollution industrielle de l'eau: caractérisation, classification, mesure. Techniques de l'ingénieur, G 1 210, V 2 (2007)

[16] M. Crine. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situations actuelle et perspectives développements. Thèse de Doctorat, Institut de chimie. Belgique (2003).

[17] H. Chalghmi. Etude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets biochimiques et moléculaires sur palourde ruditapessp. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux, France (2015).

[18] A. J. Decroot, J.J.M. Degoeij, C. Zenger. Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediment from the river Rhine and Ems. Geologie en Mijnbouw, 50, 393-398 (1971).

[19] W.S. Bowen, K. F. Steel. Relation of lead mineralisation and bottom sediment composition of streams, Punca Boxley District, Arkansas Proc. Arcansas, (1975).

[20] T. Basta, S.L. McGowen. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil, Environmental Pollution 127, 73– 82 (2004).

[21] Q.Y. Ma, T.J. Logan, S.J. Traina, Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. Environ. Sci. Technol, 29, 1118–1126 (1995).

[22] V. Laperche, S.J. Traina, P. Gaddam, T.J. Logan. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. Environ. Sci. Technol, 30, 3321–3326 (1996).

[23] R. Levi-Minzi, G. Petruzzelli. The influence of phosphate fertilizers on Cd solubility in soil. Water Air Soil Pollut, 23 423–429 (1984).

[24] A. Olivier. Chimie et pollution des eaux souterraines. Ed Lavoisier. Paris. 219 (2005).

[25] H. Chalghmi. Etude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets biochimiques et moléculaires sur palourde ruditapes sp. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux. France (2015).

[26] C. Bliefert, R. Perraud. Chimie de l'environnement. 2^{éme} Édition, Ed. De Boeck Université, Bruxelles. pp370-381 (2001).

[27] P-H. Bourrelier, J.Berthelin. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Acadimie des sciences. Rapport N°42. Lavoisier. Paris. 140-179 (1998).

[28] M. Crine. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, V561, 3-19 (1993).

[29] M. Dore. Chimie des oxydants de traitement des eaux, Ed Lavoisier, Paris (1989).

[30] O.M.S. The Hazards to health of persistant substances in water. HELINSKI, 159 (1972).

[31] C. A. Kan, G. A. L. Meijer. The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed, Animal Feed Science and Technology, 133, 84-108 (2007).

[32] S. Chardi, J. Nadal. Bioaccumulation of metals and effects of landfill pollution in small mammals. Part I. The greater white-toothed shrew, crocidura russula, Chemosphere 68 703 -711 (2007).

[33] S. Clemens. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants, Biochimie 88, 1707-1719 (2006).

[34] A. Picot. Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autres toxiques, Thèse de doctorat, Université de Paris (2003).

[35] N. Hattab. Ecodynamiques des éléments traces et caractérisation de l'exposition des sols contaminés: Expérimentation et modélisation par les réseaux de neurones artificiels, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 26 (2013).

[36] Journal Officiel. Décret exécutif N° 93-160 v, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 Juillet 1993.

[37] V. Rocher. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques. Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie Paris-France (2008).

[38] Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Rapport 261 (2000 - 2001).

[39] A. Benarda. Le plomb et le chrome dans les ciments : spéciation et modélisation du transfert au cours de lixiviation. Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France. 296 (2003).

[40] E. Guivarch. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "ElectroFenton" application à la minéralisation des colorants synthétiques, Journal of environnemental science, 203-211 (2004).

[41] C.E.Chitour. Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz solide, 2ème édition augmentée, (OPU), (2004).

[42] L. Naidja. Elimination de colorant oronge en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, Université de Mentouri Constantine (2010).

[43] I. Bounour. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique (2009).

[44] F. Edline. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, édition. Technique de l'ingénieur, J 1730 (2000).

[45] C. D. S. Tomlin. The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition (1997).

[46] G. Sposito. The Chemistry of Soils. xiii. New York, Oxford: Oxford University Press. 277 pp, ISBN 0 19 504615 3(1989).

[47] A. Reffas. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, 48 (2010).

[48] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, Langmuir 14, 1880-1886 (1998).

[49] S.E. Chitour. Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger (1981).

[50] T. Chouchane. Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques ; Thèse de doctorat; Universite Badji Mokhtar –Annaba (2009).

[51] S. Saidou, L. Khenniche. Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira (2018).

[52] G. Crini, P. Bado, E. Guibal. Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application. Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté, 182-185 (2009).

[53] N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras (2013).

[54] N. Bouziane. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine (2007).

[55] L.Yahia Chérif, K. Belkber. Comparaison de l'efficacité d'adsorption du phénol par le charbon actif préparé à partir du marc du café et un charbon commercial, Mémoire d'Ingénieur, Université de Bejaia (2006).

[56] A. Boucif. Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (durion et matribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieure d'Etat en chimie industriel, Ecole national poly technique (2008).

[57] M. L.Sekirifax. Etude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes, application au traitement d'effluent aqueux, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2012).

[58] M. Ziati. Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2012).

[59] P. Pascaud. Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse: étude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, These de docrorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2012).

[60] M. M. Boureghda. Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif, étude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles, Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara (2006).

[61] R. R. Navauo, K. Sumi, M. Matsumura. Heavy Metal sequestration properties of a New Amine-Type Chelating Adsorbent. Published by Elsevier Science ltd, Wat. Sci. Tech. IAWQ, vol.38, N°4-5, 195-201 (1998).

[62] A. Gürses, Ç. Dogar, M. Yalçin, M.Açikyildiz. The adsorption kinetics of the cationic dye methylene blue onto clay. J. Hazard. Mater, B131, 217-228 (2006).

[63] I. Salame, T.J. Bandosz. Rokle of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. Journal of colloid and Interface science, 264, pp 307 – 312 (2003).

[64] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. J. Environ. Manage, 69 (3): 229–238 (2003).

[65] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques; technique de l'ingénieur, Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, 1-8 (2003).

[66] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2010).

[67] D.B. Humphrey, M. Kim, B. Vale. Realizing the gainsfrom electronic payments: Costs, pricing, and payment choice. Journal of Money, Credit and Banking, pp.216–234 (2001).

[68] H. Boulkrah. Etude comparative de d'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Thèse de Magister, Université du 20 août1955 SKIKDA (2008).

[69] H. Nicolas Bings, A. Bogaerts, A. José. C. Broekaert. Atomic Spectroscopy. Anal. Chem. 85 (2) 670–704 (2013).

[70] N. Lahoud. Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique: application à la fiabilité des matériaux, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (2009).

[71] H. Keiter, D. Keiter. Chimie inorganique « Fabrication », Université de Toulouse. p. 749 (1996).

[72] S.Etienne, L.David. Introduction à la physique des polymères, Edition DUNOD, Paris (2012).

[73]H.Kausch, N.Heymans, C.Plummer, P.Decroly. Traité des matériaux - Volume 14 Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR) (2001).

[74]A. Ram. Fundamentals of polymer engineering, Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).

[75] Y.Liu. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites, Journal of Environmental Sciences, 22, 486-493 (2010).

[76] M. Djabourov. La gélification thermoréversible, exemple: la gélatine, Revue générale de thermique, 309-315 (1987).

[77] Y. Osada, K. Kajiurara. Gels Handbook', éd. Academic Press, New York, Vol.N°2, PP. 78-100 (2001).

[78] H.Park, K. Park. Hydrogels and biodegradable polymers for bioapplications, Hydrogels in Bioapplication, 627, 2-10 (1996).

[79] S.Bajpai, K. Singh. Analysis of swelling behavior of poly (methacrylamideco-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake, Reactive and Functional, Polymers, 66, 431–440 (2006).

[80] F.Xu. pH- and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer radical, Biomaterials, 27, 2787-2797 (2006).

[81] N.R. Aluru, B. Johnson, W.C. Crone, D.J. Beebe, J. Moore. Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-Resposive Hydrogel: Models, Experiment and Simulations. Journal of Microelectromecanical Systems, Vol. 11, 5 (2002).

[82]A. S. Hoffman. Hydrogels for biomedical applications, Advanced Drug Delivery Reviews, 43, 3–12 (2002).

[83]A. M. Lowman, A. N. Peppas. Analysis of the complexation/ decomplexation phenomena in graft copolymer networks, Macromolecules, 30, 4959–4965 (1997).

[84]L. Leonard. Contribution à l'étude de complexe poly (vinyl alcool- vinyl acétate) / tensioactifs anioniques: caractéristique colloïdes des nanogels et extension aux copolymères aux blocs, Thèse de doctorat, Université de Paris (2010).

[85]K.J. Saunders. Organic Polymer Chemistry: An Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibres, Paints, Plastics and Rubbers, Springer Science & Business Media, Berlin, Germany (2012).

[86]Y. Bian. Durabilité des géotextiles en poly (alcool vinylique), Thèse de doctorat, institut de science et technologie, Paris, France (2019).

[87] E.S. Costa-Junior, E.F. Barbosa-Stancioli., A.A.P. Mansur. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications, Carbohydrate Polymers, 76, 472– 481 (2009).

[88] R. Ricciardi, G.Mangiapia, L. Paduano, R.Triolo, F. Auriemma. Structural Organization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Obtained by Freezing and Thawing Techniques: A SANS Study, Chemistry of Materials, 17, 1183-1189 (2005).