

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N d'ordre:164/Ds/2018

Série:18/Ch/2018

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité : Chimie physique et analytique

Option chimie des surfaces

THEME

*Les matériaux composites échangeurs d'ions
obtention et application industrielle*

PAR

M^{me} LAKHAL Née BENREGGA FATIMA ZOHRA

Devant le jury :

| | | | |
|-------------------|---------------------|-------|-------------------------------|
| Président | Brahmia Warda | Pr. | Université de Constantine 1 |
| Rapporteur | Nasri Ramdan | M.C.A | Université de Constantine 1 |
| Examineur | Amine Khodja Amina | Pr. | Université de Constantine 1 |
| Examineur | Maghchiche Abdelhak | M.C.A | Université Batna 2 |
| Examineur | Reffas Abdelbaki | M.C.A | Université Med Boudiaf M'sila |

Soutenue le 04-10-2018

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire pollution et traitement des eaux département de chimie faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine.

*D'abord, je veux remercier de façon particulière Monsieur le professeur **A. HAOUAM** pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de m'encadrer jusqu'à sa retraite, pour tous les moyens qu'il a mis à ma disposition, pour les nombreuses années qu'il m'a consacrées afin de m'aider à réaliser ce modeste travail. Je ne le remercierai jamais assez pour sa patience, ses conseils précieux, ses encouragements incessants jusqu'à l'achèvement de cette thèse.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur le Docteur **NASRI RAMDAN** d'avoir accepté d'être mon deuxième rapporteur de thèse, et qu'il trouve ici l'expression de ma très cordiale gratitude pour les conseils et le soutien qu'il m'a dispensé au cours de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie profondément Monsieur le docteur **MAGHCHICHE ABDELHAK** de l'université de Batna 2 pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de participer par ses efforts, ses orientations et l'apport scientifique qu'il a su m'apporter. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je remercie vivement Madame **BRAHMIA WARDA** Professeur à l'université Mentouri Constantine 1 qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.*

*Je tiens aussi à remercier Madame **AMIN KHODJA AMINA** Professeur à l'université Mentouri Constantine 1 d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **REFFAS ABDELBAKI** Maître de conférences à l'université Mouhamed Boudiaf M'sila pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour le jugement de ce travail.*

*Cette thèse est le fruit d'une collaboration de mes collègues et amis des laboratoires
Du département des sciences de la matière de Tébessa, laboratoire de chimie faculté des
Sciences Université de Damas Syrie, Centre Micro analytique Université de Caire Egypte et
Unité de recherche Matériaux Energie et Environnement Université de Gafsa Tunisie. Je
tiens à leurs adresser mes plus vifs remerciements.*

*J'adresse mes remerciements à toute ma famille, à mes parents, à mon mari et à mes enfants
Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 01 |
| Références bibliographiques | 03 |
| Synthèse Bibliographique | |
| I - Eau et techniques d'épuration | 04 |
| I-1- Eau potable | 04 |
| I-1-1- Besoin en eau | 04 |
| I-1-2- Problème d'accès à l'eau potable | 04 |
| I-1- 3- Approvisionnement en eau en Algérie | 05 |
| I-1- 4- Contrôle de pollution en Algérie | 05 |
| I-1-5- Qualité de l'eau de consommation | 05 |
| I-1-6- Dureté de l'eau | 06 |
| I-1-7- Rendre l'eau moins dure en le dé- salifiant | 06 |
| I-2- Eaux usées | 07 |
| I-2-1- Introduction | 07 |
| I-2-2- Polluants des eaux usées | 07 |
| I-2-3- Épuration des eaux usées | 08 |
| I-2-3-1- Epuration mécanique et biologique | 08 |
| I-2-3-2- Epuration chimique des eaux usées | 08 |
| I-2-4- Traitement biologique | 09 |
| I-2-5- Composés organiques volatils et épuration des eaux | 09 |
| I-2-6- Différents procédés de filtration d'eau | 09 |
| I-2-6-1- Filtration sur lit de sable | 10 |
| I-2-6-2- Filtration sur charbon actif | 10 |
| I-2-6-3- Filtration sur membrane | 10 |
| Références bibliographiques | 11 |
| II- Charbon actif | 13 |
| II-1- Introduction | 13 |
| II-2- Charbon actif | 13 |
| II-3- Différents types de charbon | 14 |
| II-3-1- Origine végétale | 14 |
| II-3-2- Origine animale | 15 |
| II-3-3- Origine minérale | 15 |

| | |
|--|----|
| II-4- Différentes formes du charbon actif | 15 |
| II-4-1-Charbon actif en poudre (CAP) | 15 |
| II-4-2-Charbon actif en grain (CAG) | 15 |
| II-4-3-Charbon actif en fibre | 15 |
| II-5-Préparation du charbon | 15 |
| II-5-1-Carbonisation (pyrolyse) | 15 |
| II-5-2-Activation | 16 |
| II-5-2-1- Activation physique | 16 |
| II-5-2-2-Activation chimique | 16 |
| II-6- Caractérisation physico-chimique des charbons | 16 |
| II-7- Propriétés physiques du charbon | 17 |
| II-7-1- Porosité | 17 |
| II-7-2-Surface spécifique | 17 |
| II-7-3-Granulométrie | 17 |
| II-7-4- Humidité et teneur en cendres | 17 |
| II-8- Propriétés chimiques du charbon | 17 |
| II-9-Adsorption sur charbon actif | 18 |
| II-10- Utilisation du charbon | 18 |
| II-11-Domains d'utilisation des charbons actifs | 18 |
| II-11-1- Filtration | 18 |
| II-11-2- Chimie | 18 |
| II-11-3-Industrie | 19 |
| II-11-4-Médecine | 19 |
| Références bibliographiques | 20 |
| III- Adsorption | 25 |
| III-1- Introduction | 25 |
| III-2- Description du phénomène d'adsorption | 25 |
| III-3-Types d'adsorption | 26 |
| III-3-1- Adsorption physique (physisorption) | 26 |
| III-3 -2-Adsorption chimique (chemisorption) | 26 |
| III-4-Cinétique d'adsorption | 27 |
| III-5- Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption | 28 |
| III-6- Charbon actif et adsorption | 28 |

| | |
|--|----|
| III-7-Isothermes d'adsorption | 29 |
| III-7-1-Capacité d'adsorption | 29 |
| III-7-2- Concept d'isotherme d'adsorption | 29 |
| III-8-Différents types d'isotherme d'adsorption | 30 |
| III-9- Modélisation des isothermes d'adsorption | 31 |
| III-9-1-Isothermes de Langmuir | 31 |
| III-9-2-Isothermes de Freundlich | 31 |
| Références bibliographiques | 32 |
| IV- Matériaux composites et échange ionique | 35 |
| IV-1-Matériaux composites (Renfort-Matrice) | 35 |
| IV-2-Propriétés des matériaux composites | 35 |
| IV-3-Classes des matériaux composites | 36 |
| IV-4-Mise en œuvre d'un matériau composite | 36 |
| IV-5- Procédés de production des matériaux composites | 36 |
| IV-5-1- Synthèse chimique | 37 |
| IV-5-2- Extrusion | 37 |
| IV -6- Histoire du phénomène d'échange d'ions | 38 |
| IV-7- Echange ionique et résines échangeuses d'ions | 38 |
| IV-8-Polystyrène et échange ionique | 39 |
| IV-9- Mécanisme de l'échange | 39 |
| IV-10- Application des résines au traitement de l'eau | 40 |
| Références bibliographiques | 41 |
| V- Polystyrène et Sulfonation | 44 |
| V-1-Polymères | 44 |
| V-1-1-Définition | 44 |
| V-1-2- Différents types de polymères | 44 |
| V-1-3- Préparation des polymères | 44 |
| V-2 -Le polystyrène | 45 |
| V-2 -1-Propriétés du polystyrène | 45 |
| V-3-Réaction de Sulfonation | 45 |
| V-3-1-Sulfonation hétérogène | 46 |
| V-3-2-Sulfonation du polystyrène | 46 |

| | |
|--|----|
| V-3-3-Protocole de sulfonation du polystyrène | 46 |
| V-3-4-Les applications de la sulfonation | 46 |
| V-4-Polystyrène sulfonate de sodium | 47 |
| Références bibliographiques | 48 |
| Partie expérimentale | |
| VI-1-Introduction | 53 |
| VI-2- Résines échangeuse d'ions et mesure de capacité d'échange | 54 |
| VI-2-1-Principe d'échange d'ions | 54 |
| VI-2-2- Mécanisme de régénération | 54 |
| VI-2-3- Capacité d'échange | 55 |
| VI-2-3-1- Capacité utile des résines | 55 |
| VI-2-3-2- Capacité d'une résine | 55 |
| VI-2-4-Détermination de la capacité d'échange | 55 |
| VI-2-4-1-Caractéristiques de la résine cationique | 55 |
| VI-2-4-2- Produits et réactifs utilisés | 55 |
| VI-2-4-3- Matériels | 55 |
| VI-2-4-4- Détermination de la capacité statique | 55 |
| VI-2-4-5- Régénération | 57 |
| VI-2-4-6- Détermination de la capacité dynamique | 57 |
| VI-2-4-6-1- Calcul de la capacité dynamique | 57 |
| VI-3- Synthèse et mise en application de l'échangeur et du matériau composite | 58 |
| VI-3-1-Produits utilisée | 58 |
| VI-3-1-1-Substrat | 58 |
| VI-3-1-1-1- Polystyrène | 58 |
| VI-3-1-2 Adsorbant | 59 |
| VI-3-1-2-1- Charbon actif | 59 |
| VI-3-1-3- L'échangeur d'ion | 59 |
| VI-3-1-3-1- Résine cationique Amberlite MB150 | 59 |
| VI-3 -1- 4 -Les adsorbats | 60 |
| VI-3-1-4-1- Colorant (Le méthyle orange) | 60 |
| VI-3-1-4-2-L'acide chlorhydrique | 61 |

| | |
|---|----|
| VI-4-Techniques de caractérisation | 62 |
| VI-4-1- Spectroscopie Infra Rouge | 62 |
| VI-4-2-Analyse par spectrophotomètre UV/Visible | 62 |
| VI-4-3- Analyse élémentaire | 62 |
| VI-4-4- Analyse thermogravimétrique ATG | 63 |
| VI-5-Méthodologie expérimentale | 63 |
| VI-5-1-Synthèse de l'échangeur d'ion polystyrène sulfoné (PSS) | 63 |
| VI-5-2-Protocole de sulfonation du polystyrène | 63 |
| VI-5-3-Méthodologie expérimentale de l'adsorption | 64 |
| VI-5-3-1-Préparation des solutions d'acide et de colorant | 64 |
| VI-5-3-2-Protocole d'adsorption directe | 64 |
| VI-6-Dispositif expérimentale appareil de filtration et cartouche WPP105M | 65 |
| VI-7- Préparation du matériau composite polystyrène-charbon actif | 65 |
| VI-8-Application du dispositif de filtration/cartouche | 66 |
| VI-8-1-Elimination d'acide HCl par le charbon | 66 |
| VI-8-2-Elimination du méthyle orange par le charbon actif | 67 |
| VI-8-3- Effet de la résine sur l'échange ionique | 68 |
| VI-9-Mise en application du matériau composite | 69 |
| VI-9-1-Effet du matériau composite sur l'élimination de l'acide | 70 |
| VI-9-2-Effet du matériau composite sur l'élimination du méthyle orange | 71 |
| VI-10-Effet du matériau composite combiné avec le charbon ou la résine Amberlite | 72 |
| VI-10-1-Matériau composite /Résine Amberlite | 72 |
| VI-10-2-Matériau composite /charbon actif | 73 |
| VI-10-2-1-Matériau composite /charbon actif et élimination de HCl) | 73 |
| VI-10-2-2-Matériau composite /charbon actif et élimination du colorant MO | 73 |
| Références bibliographique | 75 |
| Résultats et Discussions | |
| VII- Résultats et Discussions | 77 |
| VII-1-Résultats de l'échange ionique | 77 |
| VII-1-1-Interprétation | 77 |
| VII-2-Characterisation du polystyrène sulfoné | 78 |

| | |
|--|-----------|
| VII-2-1-Test de solubilité et point de fusion | 78 |
| VII-2-2- Analyse spectroscopique infrarouge | 78 |
| VII-2-2-1- Caractérisation du polystyrène par I.R | 78 |
| VII-2-2-2- Caractérisation du (PSS) par I.R | 78 |
| VII-2-3-Analyse thermique du PSS | 80 |
| VII-2-4- Analyse élémentaire du PSS | 82 |
| VII-3-Analyse spectrale du matériau composite charbon actif/polystyrène | 82 |
| VII-4-Etude comparative entre le matériau composite et le charbon actif | 82 |
| Au niveau du décoloration et l'élimination d'acide | |
| VII-4-1- Elimination de l'acide HCl par le charbon/ par le matériau composite | 83 |
| VII-4-2- Elimination du méthyle orange par le charbon/ par le matériau Composite | 84 |
| VII-5- Effet de la résine sur l'échange ionique | 86 |
| VII-6-Discussion des résultats | 87 |
| Conclusion générale et perspectives | 88 |
| Résumés | 89 |

Liste des tableaux

| N° du tableau | Titre du tableau | Page |
|------------------------|--|-------------|
| Tableau I-1 : | Evolution des besoins en eau des hommes | 6 |
| Tableau III-1 : | Distinction entre l'adsorption physique et chimique | 27 |
| Tableau VI-1 : | Types de résines et régénérants | 54 |
| Tableau VI-2 : | Volume moyen de NaOH pour le calcul du Cs De la résine cationique | 56 |
| Tableau VI-3: | Volume de NaOH pour la détermination de la capacité Dynamique de la résine cationique | 57 |
| Tableau VI-4 : | Volumes de NaOH en fonction des volumes des effluents pour Le calcul de la capacité dynamique de la résine cationique | 58 |
| Tableaux VI-5 : | Caractéristiques du polystyrène | 59 |
| Tableaux VI-6 : | Caractéristiques du Charbon | 59 |
| Tableau VI-7 : | Caractéristiques de l'Amberlite MB150 | 60 |
| Tableau VI-8 : | Caractéristiques du méthyle orange | 61 |
| Tableau VI-9 : | Adsorption du HCl sur le charbon actif valeurs Du PH et du temps | 67 |
| Tableau VI-10 : | Adsorption du méthyle orange sur le charbon actif valeurs des Absorbances et du temps | 68 |
| Tableau VI-11 : | Effet de la résine sur l'échange ionique valeurs | 69 |

Du PH et du temps

| | |
|---|----|
| Tableau VI-12: Valeurs du PH et du temps de contact pour l'élimination De l'acide par le matériau composite | 70 |
| Tableau VI-13: Absorbances et temps de contact pour la décoloration Par le matériau composite | 71 |
| Tableau VI-14: Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif + la résine Amberlite MB150(p H et temps) | 72 |
| Tableau VI-15: Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +charbon Actif sur l'élimination de HCl (pH et temps) | 73 |
| Tableau VI-16: Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +charbon Actif sur la décoloration (Absorbance et temps) | 74 |
| Tableau VII-1 : Valeurs des normalités N(H+) en fonction des valeurs des effluents | 77 |
| Tableau VII-2 : Solubilité et point de fusion du polystyrène et polystyrène sulfoné | 78 |
| Tableau VII-3 : Bande d'absorption et type de vibration du polystyrène | 78 |
| Tableau VII-4 : Bande d'absorption et type de vibration du polystyrène Sulfoné | 79 |
| Tableau VII-5 : Pourcentage des éléments dans le PSS | 82 |
| Tableau VII-6: Comparaison entre le charbon actif et le matériau composite Au niveau du pH | 84 |
| Tableau VII-7 : Comparaison entre le charbon actif et le matériau composite Au niveau d'absorbance | 85 |

Liste des figures

| N° de figure | Titre de figure | page |
|----------------------|---|-------------|
| Figure II- 1 | Vue schématique d'un grain de charbon actif | 14 |
| Figure III-1 | Phénomène d'adsorption | 25 |
| Figure III-2 | Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux | 27 |
| Figure III -3 | Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif | 29 |
| Figure III-4 | Les quatre types d'isothermes | 30 |
| Figure IV-1 | Schéma de matériau composite idéal | 35 |
| FigureVI-1 | Station mobile miniaturisée pour traitement d'eau | 53 |
| FigureVI-2 | Cartouche pour filtration | 53 |
| FigureVI-3 | Spectre d'absorption UV- visible du méthyle orange | 61 |
| Figure VI-4 | Cartouche du type WPP105M(5 micron) | 65 |
| Figure VI-5 | Appareil de filtration | 65 |
| Figure VI-6 | Effet du charbon actif sur l'élimination d'acide PH= f (temps de contact) | 67 |
| Figure VI-7 | Effet du charbon actif sur la décoloration Absorbance= f (temps de contact) | 68 |
| Figure VI-8 | Effet de la résine Amberlite MB150 sur l'échange ionique | 69 |

pH=f(temps de contact)

| | | |
|----------------------|---|----|
| Figure VI-9 | Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif Sur l'élimination du HCl PH= f (temps de contact) | 70 |
| Figure VI-10 | Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif Sur la décoloration Absorbance= f (temps de contact) | 71 |
| Figure VI-11 | Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +la résine Amberlite PH= f (temps de contact) | 72 |
| Figure VI-12 | Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +charbon Actif sur l'élimination de HCl PH= f (temps de contact) | 73 |
| Figure VI-13 | Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +charbon Actif sur la décoloration Absorbance =f(temps de contact) | 74 |
| Figure VII-1 | Variation de la normalité en fonctiondu volume sortant | 77 |
| Figure VII-2 | Spectre infra rouge du polystyrene | 79 |
| Figure VII-3 | Spectre infra rouge du polystyrene sulfoné | 79 |
| Figure VII-4 | Spectre ATG du PSS à différentes températures | 81 |
| Figure VII-5 | Analyse thertmogravimétrique du PSS sous température (0°à 800°) | 81 |
| Figure VII- 6 | Spectre IR du Matériau Composite polystyrène - charbon | 82 |
| Figure VII-7 | Comparaison entre l'adsorption du matériau composite Et le charbon actif au niveau du pH | 84 |
| Figure VI-8 | Comparaison entre l'adsorption du matériau composite et le charbon actif au niveau d'absorbance | 86 |

Liste des abréviations

ADN : acide désoxyribonucléique

ARN : acide ribonucléique

ANRH : Agence national des ressources hydrique

b : Constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

C : concentration de polluant (mg/m^3)

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

Df : Coefficient de diffusion la molécule diffuse après désorption

DS : Coefficient de diffusion la molécule diffuse à l'état adsorbé

Kf : Le coefficient de transfert

K_F, n : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon

M : masse molaire du soluté (g/mol)

m : Masse de charbon actif (g)

MES : matières en suspension, toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent.

MI : matières inhibitrice métaux et métalloïdes (mercure, plomb)

MO : matières organiques : entre autres, tous les déchets carbonés telle que la cellulose produite par la papeterie, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PNUD : Programme des Nations Unies pour le Développement

PET : Polyéthylène téréphtalate

PS : Polystyrène

PSS : Polystyrène sulfoné

Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g)

Q_0 : Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

Q_t : capacité d'adsorption a l'instant t (mg/g)

t : Temps (s)

T : Température (K)

V : Volume de la solution en ml

x : Quantité d'adsorbat (mg/l ou mol/l)

AEP: Alimentation en eau potable

CEE : Communauté économique européenne

COV : Composés organiques volatils

Introduction Générale

Introduction

Le traitement des eaux de consommation est daté de 2000an av.j.c on indiquait comment rendre les eaux potables en les faisant bouillir au-dessus d'un feu. En 1852 à Londrès on vota une loi qui stipulait que toute eau destinée à la consommation humaine devrait être filtré. A partir de 1904 on procéda à la chloration continue des eaux.

Jusqu'au début du XX^e siècle les critères d'appréciation de la qualité de l'eau étaient basés sur les sens : l'eau devrait être limpide, agréable au gout et dépourvue d'odeur désagréable [1].

L'évolution technologique dans le domaine du traitement des eaux résiduaires urbaines et l'accroissement des exigences réglementaires concernant la qualité des eaux rejetées dans le milieu naturel ont conduit au développement de nouveau procédé de traitement [2].

Ce travail d'étude présente un double aspect environnemental :

D'une part : la baisse du coût du traitement des eaux usées grâce à une adsorption bon marché [3].

D'autre part : à l'aide d'une station miniature mobile, la valorisation d'un matériau composite synthétisé au laboratoire.

Le domaine qui a attiré l'attention des chercheurs depuis des décennies et qui fait l'objet de nos travaux est le traitement des liquides par une technique simple et efficace. Le traitement classique des eaux usées se fait en plusieurs étapes distinctes, à savoir ; la filtration, la coagulation, la floculation, le dégazage, la décoloration avec du charbon actif et enfin l'élimination des ions (anions et cations) non souhaitables. Tout ce travail n'est appliqué qu'au système les plus simples dans certaines cas l'élimination de certains ions et le remplacement par d'autre s'impose. Tout ce long travail a présenté un effort fastidieux et coûteux [4-8].

L'objectif de ce travail listé précédemment était de réduire les étapes au maximum, et ceci par la conception d'un dispositif unique et simple qui est la station miniaturisée mobile d'épuration, mobile ainsi que la conception d'un dispositif qu'on a appelé MATERIAUX COMPOSITE ECHANGEUR D ION par adsorption et greffage d'un polymère sur une phase adsorbant (charbon actif) et une matrice.

Le sujet de notre travail est le traitement des eaux qu'il s'agisse de purifier l'eau, de réduire ou d'éliminer des contaminants d'un fluide, de protéger un équipement sensible ou d'en allonger la durée de vie. De la filtration des sédiments à la filtration absolue en passant par la filtration sur charbon actif, de nombreuses cartouches sont disponibles en plusieurs

dimensions avec un grand choix d'embouts selon les applications. Notre choix est une cartouche en polypropylène sur laquelle on étale notre matériau à base de charbon et de polymère ce qui présente des performances intéressantes d'adsorption de polluants le tous sont placé dans une station en miniature ou procédé mobile [9].

En général, les matériaux composites subissent des traitements différents en fonction de leur constitution et de leur utilisation respective. Les matériaux composites, mélanges de différents polymères organiques ont fait l'objet d'une attention particulière durant les quelques dernières années de la part des théoriciens et technologue chimistes. L'utilisation des matériaux composites purement organique et organométalliques occupent une place importante dans des domaines multiples et variés à savoir :

L'électronique, l'électrotechnique et en génie pharmaceutique, mais dans le domaine des échangeurs d'ions ils sont à l'état embryonnaire.

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui, au contact d'une solution ionique, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe présents dans la solution. Cette propriété est connue depuis longtemps pour les aluminosilicates naturels tels que les zéolithes. Actuellement, on réalise des échangeurs d'ions organiques grâce à la stabilité de certains polymères synthétiques face au caractère acide, basique, oxydant ou réducteur de nombreuses solutions ioniques. Les caractéristiques parfaitement reproductibles de ces échangeurs d'ions artificiels ont permis de connaître avec précision le phénomène d'échange et de développer de nombreuses applications

Les résines échangeuses d'ion sont constituées d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés en nombre aussi grand que possible des groupements actifs ionisables ; ces groupements, porteurs de charges électriques, retiennent dans leur voisinage, par attraction électrostatique, des ions de charges opposées, susceptibles d'être échangés ; l'échange devra être rapide et inversible.

Avant d'aborder les résultats obtenus au cours de ce travail, une étude bibliographique a été menée afin de donner un aperçu sur les techniques d'épuration, la phase adsorbant charbon actif, les échangeurs d'ions cationique et anioniques et un rappel sur les matériaux composites et la réaction de sulfonation.

Dans la partie expérimentale une série d'expériences a été faite pour préparer la résine échangeuse d'ion polystyrène sulfoné et le matériau composite ainsi que les essais d'application et de caractérisation par spectroscopie (IR et UV) et par analyse élémentaire et thermique.

Enfin les résultats et la conclusion résumant les buts obtenus.

Références bibliographiques

[1] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*, 2^{ème} édition, revue et enrichie, Presses international, Polytechnique, pp-2, Canada, (2007)

[2] V. Rocher, C. Paffoni, A. Goncaves, S. Azimi, S. Winant, V. Legaigneur, M. Gousailles
La biofiltration des eaux usées : comparatif technique et économique de différentes
Configurations de traitement, *Traitement Des Eaux, La Houille Blanche* N° 01, (2007)

[3] K. Ouattara, M. Gouli, S. Ello, A. Yapo, A. Trokourey, Adsorption of acetic acid on
different Carbons, *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)* Vol.
4 No.10 pp 4398-4403, (2012)

[4] S. Herrmann, L. De Matteis, J. M .de la Fuente, S. G. Mitchell, & C. Streb, *Angew Chem
Int Ed.*56-6, 1667-1670, (2017)

[5] I.Bakova, G.Ryder, S.Uhlenbrook, R.Connor, Les eaux usées une ressource inexploitée,
Rapport mondial des nations Unies, UNESCO, (2017)

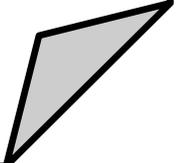
[6] M. S. Randelović, A. R. Zarubica, M. M. Purenović, Composites and Their Applications,
Intech. (2012)

[7] Y. Zhang, A. Mazumder, T. C. Zhang, C. Dai, *J. Chem.*2015, (2015)

[8] H. M. A. Asghar, S.N. Hussain, E. P. L. Roberts, N. W. Brown & H. Sattar, World
Academy of Science, Engineering and Technology. *Int. J. of Enviro. Chem, Eco, Geo and
Geophy.*Eng.6.12,784-787, (2012)

[9] C. Lyon, Techno scope, Fabrication d'eau de process Eaux pures et ultra pures à chaque
usage sa pureté Revue-ein *L'eau, L'industrie, les nuisances* N° 315 pp 41- 46, (2009)

Synthèse
Bibliographique



I -Eau et techniques d'épuration

I-1- Eau potable

I-1-1- Besoin en eau

L'eau représente chez l'homme adulte 60% de la masse corporelle, 50% chez la femme adulte et jusqu'à 80% chez le nouveau-né. Par exemple un homme qui pèse 80 kilos est constitué d'environ 48 kilos d'eau. Chaque cellule du corps humain contient de l'eau et les nombreux liquides tels que le sang, la lymphe, les urines, les sécrétions corporelles (larmes, salive, sucs digestifs, sécrétions nasales, transpiration) sont composés d'une très grande quantité d'eau [1].

A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avaient pas accès à l'eau potable était estimé à 1,1 milliards soit 1/6 de la population mondiale [2,3]. Les besoins en eau potable augmentent régulièrement avec l'accroissement démographique et l'industrialisation de nombreux pays émergents [2,4].

Dans la période préindustrielle, l'être humain utilisait entre 10 à 30 l d'eau par jour. En 1996, un parisien utilisait 240 l par jour pour son usage personnel, l'artisanat, le commerce et le lavage des rues alors qu'un malgache n'utilisait que 10 l par jour. Quotidiennement, en moyenne, en France, seulement 7% des eaux sont utilisées pour les préparations alimentaires et la boisson ; le reste l'est pour les bains et les douches (39%) ; les sanitaires (20%), le lavage du linge (environ 12%) ainsi que pour le lavage de la vaisselle (10%), les jardins (6%) et diverses autres utilisations (6%). A la consommation des hôpitaux, etc. ...on arrive à une consommation par tête d'habitant d'environ 325 l [5].

I-1-2-Problème d'accès à l'eau potable

Le principal problème de l'accès à l'eau potable est dû à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des ressources en eau par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains [4]. Les eaux de retenue des barrages, les rivières, les lacs et les nappes phréatiques sont de plus en plus pollués entraînant aussi des conséquences inquiétantes sur la faune aquatique [6]. En plus de ces facteurs humains, dont on peut penser que l'impact sera progressivement atténué par une prise de conscience rapide de la population et des autorités, les processus géochimiques naturels ont contribué à contaminer les eaux souterraines par des polluants naturellement présents dans les sols comme les métaux lourds [7]. La problématique du traitement des eaux naturelles prend aussi une importance accrue dans notre société.

I-1-3- Approvisionnement en eau en Algérie

La hauteur moyenne annuelle des précipitations est de l'ordre de 423 mm. Les ressources souterraines sont de 6.8 milliards de m³, les eaux superficielles évaluées à plus de 11 milliards de m³ (ANRH, 1993). Une comparaison avec les normes de l'OMS n'est pas possible. Mais à titre indicatif, nous savons que dans la Wilaya de Constantine, la dotation est de 140 l par jour par habitant. La norme de l'OMS est de 250 l par jour par habitant. A cela s'ajoutent les pertes dues à la vétusté du réseau d'AEP. On les estime à 30%. Dans toutes les villes du pays, le problème du stockage local se pose avec acuité. La quasi-totalité des réservoirs est archaïque voire en état de délabrement [8].

I-1- 4-Contrôle de pollution en Algérie

On ne peut parler de la lutte contre la pollution en Algérie, on n'est pas encore à ce stade. Par contre, on est au stade du constat des différentes pollutions notamment par le biais des maladies hydriques. Chaque année, durant les saisons chaudes et sèches, des épidémies se déclarent çà et là. A Oran, du fait de l'évaporation intense, le taux de salinité de l'eau potable dépasse largement la norme. A Alger et Constantine, des cas de choléra sont signalés. Le développement socio-économique et l'urbanisation rapide ont eu un impact néfaste sur la qualité des ressources en eau. De nombreux cas de pollution industrielle et urbaine ont été observés en l'occurrence au niveau des barrages, des eaux souterraines et des cours d'eau. Ces derniers sont l'exutoire de rejets extrêmement polluants. Un réseau de surveillance de la pollution a été réalisé au niveau de cent stations à travers le pays. Toutefois, il ne concerne que les eaux superficielles [8].

I-1-5-Qualité de l'eau de consommation

L'eau potable est une eau qui est apte à être utilisée par l'être humain. La directive 80/778/CEE, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine regroupait 62 paramètres eux-mêmes regroupés en cinq catégories. Pour chaque paramètre, un niveau-guide (NG) était défini : c'est la valeur qui est considérée comme satisfaisante et qu'il faut chercher à atteindre [5].

L'eau potable peut contenir des polluants très divers. Comme pollutions naturelles, on peut trouver des substances comme les algues ou des composées en suspension ; les pollutions d'origines humaine peuvent être dues entre autres aux nitrates et aux pesticides.

Tableau I-1 : Evolution des besoins en eau des hommes [5]

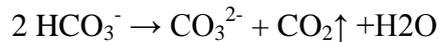
| Année | Population de la terre (milliards) | Consommation par habitant (m ³) | Besoins domestiques (10 ⁹ m ³) | Besoins agricoles (10 ⁹ m ³) | Besoins industriels (10 ⁹ m ³) | Total des besoins (10 ⁹ m ³) |
|-------|------------------------------------|---|---|---|---|---|
| 1900 | 1.7 | 230 | 20 | 350 | 30 | 400 |
| 1980 | 4.5 | 640 | 130 | 2100 | 600 | 2830 |
| 2001 | 7 | 1000 | 500 | 4200 | 2300 | 7000 |

I-1-6-Dureté de l'eau

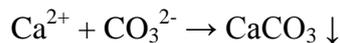
Pour caractériser une des propriétés les plus importantes de l'eau on utilise la notion de dureté de l'eau, en pratique la dureté totale est définie par :

$$c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})$$

En général la dureté totale comprend 70 ...85 % de dureté due au calcium et 15...30% due au magnésium. Il existe une dureté en carbonate, qui correspond à la dureté qui peut être supprimé par ébullition. La valeur du pH de la plupart des eaux se situe entre 6,5 et 8,2 ; dans ce domaine, à côté du CO₂ dissous, il existe de l'hydrogénocarbonate. La concentration en hydrogénocarbonate C(HCO₃⁻) constitue la dureté en carbonate. Par ébullition, les ions HCO₃⁻ sont retirés de l'eau par transformation en CO₂ selon



A partir des hydrogénocarbonates, il se forme des carbonates, qui précipitent avec les ions Ca²⁺ sous forme de carbonate de calcium très peu soluble [5].



I-1-7- Rendre l'eau moins dure, en le dé- salifiant

Plusieurs procédés existent pour enlever la dureté de l'eau. Dans le procédé par échange d'ions, on peut enlever le calcium (également le magnésium) de l'eau par échange avec du sodium selon les équations (le système échangeur contenant le sodium est représenté par Na₂A)



Après l'échange, l'eau ne contient plus d'ions Ca²⁺ et Mg²⁺, mais contient du NaHCO₃ qui, sous certaines conditions de pression et de température dans les chaudières, se décompose en Na₂CO₃ et CO₂ et a donc une action corrosive. On peut éviter ceci en faisant passer une partie

de l'eau qui doit être décarbonatée à travers une colonne échangeuse d'ions H^+ , qu'on mélange avec celle qui est passée à travers la colonne à échange d'ions Na^+ , afin d'obtenir de l'eau neutralisée. On peut ensuite faire partir le gaz carbonique [5].

I-2- Eaux usées

I-2-1-Introduction

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale, en particulier dans les pays en voie de développement. Parmi ces sources de pollutions, la production des eaux usées industrielles, souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable, provoque une dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de ce milieu et génère de nombreuses maladies hydriques [9-11].

I-2-2-Polluants des eaux usées

Les eaux usées sont toutes les eaux parvenant dans les canalisations d'eaux usées dont les propriétés naturelles sont transformées par les utilisations domestiques, les entreprises industrielles, agricole et autres. On englobe aussi les eaux de pluie qui s'écoulent dans ces canalisations.

On distingue plusieurs catégories de polluants :

Les matières en suspension (MES), qui désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent les MES d'une eau urbaine ne dépasse guère 200-300mg/l [12]. La plupart des organismes pathogène sont associés aux MES [13].

Les matières organiques (MO) qui sont, entre autres, tous les déchets carbonés telle que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires

Les matières inhibitrices (MI) parmi lesquelles on trouve des métaux ou des métalloïdes (mercure, plomb) des pesticides, notamment les organochlorés, certaines huiles minérales et certains hydrocarbures.

La plus grande partie des eaux usées est constituée des eaux issues de la grande industrie et surtout des eaux de refroidissement, eaux de rejets émanant de l'industrie, de l'activité agricole, des institutions publiques, des communes et des habitations privées contient des polluants organiques ou inorganiques. Concernant les rejets domestiques, la production

des eaux usées suit la consommation d'eau potable : elle obéit donc aux cycles journaliers et hebdomadaires [5].

I-2-3-Épuration des eaux usées

Par le terme épuration des eaux usées, on entend toutes les techniques, qui contribuent à diminuer la teneur en composés indésirables contenus dans les eaux usées par des procédés biologiques, chimiques et /ou mécaniques. En fonction du degré de pollution et de la qualité de l'eau désirée, à côté des stations d'épuration il existe d'autre procédés d'épuration de l'eau comme la distillation, l'osmose inverse, l'électrodialyse, les échanges d'ions et l'adsorption [5].

I-2-3-1-Epuration mécanique et biologique

Les stations d'épuration conventionnelles comprennent jusqu'à trois étapes

- une étape mécanique, le plus souvent composée d'un racloir, d'un séparateur de sable (filtre sur sable) et d'un bassin de clarification préliminaire.
- une étape biologique.
- une étape chimique.

Dans l'épuration mécanique (physico-chimique) des eaux usées, on enlève des substances solides encombrantes par des dégrilleurs (ou des tamis). Dans le bassin de clarification qui suit, les substances organiques doivent être éliminées par sédimentation ; il se forme une boue primaire.

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par microorganismes [5].

1-2-3-2- Epuration chimique des eaux usées

Comme types d'épuration chimique, on peut utiliser différentes méthodes, comme la floculation suivie de la précipitation, l'enlèvement des polluants organiques restants par oxydation, par exemple avec du peroxyde d'hydrogène ou par adsorption sur du charbon actif, afin de purifier davantage l'eau, en fonction de la teneur des composés à enlever. L'élimination des phosphates est aussi un exemple d'épuration chimique.

La production de mauvaises odeurs dans les eaux usées est expliquée dans la plupart des cas par le manque d'oxygène qui est souvent la conséquence d'une consommation élevée en oxygène à cause d'une forte pollution organique

I-2-4- Traitement biologique

Le traitement des eaux usées fait déjà largement appel aux biotechnologies : le traitement biologique permet de nettoyer toute une gamme d'effluents bien plus efficacement que les méthodes physico-chimiques, et est particulièrement adapté à ceux contenant les polluants organiques les plus courants. En fait, son utilisation pour le traitement des eaux usées remonte à plus de cent ans. Depuis, des procédés aussi bien aérobies qu'anaérobies ont été mis au point. Le traitement aérobie est devenu la solution la plus courante pour les effluents faiblement à moyennement chargés, ainsi que pour les molécules toxiques et récalcitrantes. Les procédés anaérobies sont plus efficaces sur les effluents à forte teneur organique tels que les eaux usées des usines agro-alimentaires [14].

I-2-5- Composés organiques volatils et épuration des eaux

Depuis plusieurs décennies, le traitement de l'air contaminé par des solvants organiques volatils fait l'objet de maintes recherches et tentatives dans le but de trouver le procédé le plus efficace et le moins onéreux. En parallèle aux diverses technologies traditionnelles de traitement de l'air, on assiste ces dernières années à l'émergence de procédés biologiques, en particulier la biofiltration [14].

Ainsi pour l'épuration des COV, on a appris à transférer les gaz à traiter, dans une phase liquide dans laquelle les bactéries libèrent des enzymes qui catalysent une chaîne de réaction d'oxydation jusqu'à la dégradation complète ou partielle des composés organiques.

I-2-6-Différents procédés de filtration d'eau

La filtration est l'une des techniques les plus anciennes et de loin la plus appliquée dans les opérations de traitement de l'eau, qu'elle soit à usage industriel ou domestique. C'est en 1804 qu'un écossais, du nom de John Gibb, a conçu et construit pour la première fois un filtre à sable. De nos jours encore, la filtration demeure une étape indispensable dans une chaîne de traitement d'eau potable [15].

I-2-6-1-Filtration sur lit de sable

L'utilisation du "filtre biologique" ou "filtre à sable " pour obtenir de l'eau de haute qualité n'est toujours pas dépassée. C'est la première technique de filtration qui fut mise en œuvre. Le filtre consiste en un bassin à ciel ouvert, le plus souvent rectangulaire, contenant du sable servant de matériau filtrant. L'eau s'écoulant en traversant le sable sous l'action de la pesanteur sera filtrée et recueillie au fond du bassin à l'aide d'un système de drainage.

I-2-6-2-Filtration sur charbon actif

Sous forme de poudre Il est mélangé avec l'eau brute avant sédimentation comme suspension aqueuse avec un taux moyen de 20 g/m³ d'eau. Avec son pouvoir adsorbant des matières en suspension et de plusieurs matières dissoutes dont les hydrocarbures, il favorise la formation des floccs et rend plus complet le fonctionnement des décanteurs.

Filtres à charbon activé Sous forme de granulés, le charbon activé est utilisé comme matériau filtrant. Les filtres à charbon activé sont identiques des points de vue construction et fonctionnement aux filtres rapides à ciel ouvert. Comme milieu filtrant, ils combinent l'avantage des processus d'épuration normaux des filtres et le pouvoir adsorbant exceptionnel du charbon activé. A ce titre, ils sont très indiqués lorsqu'on a à faire à des eaux superficielles très polluées. On l'utilise comme élément d'une série d'ouvrages de traitement ou en double couche de matériaux dans un filtre, surmonté de sable. La vitesse de filtration est généralement du même ordre de grandeur que celle des filtres dits rapides [15].

I-2-6-3- Filtration sur membrane

La filtration sur membranes (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration) est de plus en plus fréquemment utilisée, mais elle reste encore onéreuse. L'application de membranes dans le traitement de l'eau de surface offre de nombreux avantages par rapport au traitement conventionnel. Cependant, cet effort est entravé par le problème d'encrassement, qui limite son application généralisée en raison de l'augmentation des résistances hydrauliques, des coûts de fonctionnement et d'entretien, de la détérioration de la productivité et de la fréquence des problèmes de régénération membranaire [16].

Références bibliographiques

- [1] L'alimentation Feuilles d'informations nutritionnelles CD-Rom vol. 1 ASA, pp1-8, Berne, (2000)
- [2] I. Zongo, Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, Thèse de doctorat en Sciences du Génie Chimique, Université de Nancy France, (2009)
- [3] P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, *Chemosphere* 59 355-367, (2005)
- [4] A. Safi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing* 44 ,461-470, (2005)
- [5] F. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sol, Déchet ,2^{ème} édition, De boeck, Germany pp317-324, (1997)
- [6] K. Fent, Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences, *The Science of the Total Environment* 185, 151-159, (1996)
- [7] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC)- Science and applications, *Journal of Hazardous Materials B* 84, 29-41, (2001)
- [8] A. KADI, La gestion de l'eau en Algérie, *Hydrological Sciences Journal*, 42(2), 191-197, (1997)
- [9] Document OMS, Organisation Mondiale de la Santé, 'Rapport Annuel sur la Santé dans le Monde, Genève, (1989)

Synthèse Bibliographique

[10] Document PNUD, 'Programme des Nations Unies pour le Développement au-delà de la Pénurie : Pouvoir, Pauvreté et la Crise Mondiale de l'Eau', Rapport Mondial sur le Développement Humain, New York, (2006)

[11] A. Abid, A. Zouhri, A. Ider et S. Kholtei, Valorisation d'un nouveau bio flocculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 12 N°2,321 - 330, (2009)

[12] S. Baumont, JP. Camard, A. Lefran, A. Fracan, Réutilisation des eaux usées épurées risque sanitaire et faisabilité en Ile de France, Paris12-13,27-29, (2002)

[13] F.A.O, L'irrigation avec des eaux usées traitées, Manuel d'utilisation, p73, (2003)

[14] H. Jorio and, M. Heitz, Traitement *de l'air par biofiltration Canadian Journal of Civil Engineering*, 26(4): 402-424, (1999)

[15] A.F.Ismail ,S.Razman. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - *a review, Revue Desalination ELSEVIER* Volume 194, pp 211-231, (2006)

[16] A. H. Maiga, La filtration lente sur sable, Institut Du Génie De L'environnement, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, (1983)

II –Charbon actif

II-1-Introduction

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz [1- 8].

II-2- Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant [9,10] obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [11].

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour Augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m² .g⁻¹ d'où sa grande capacité d'adsorption. La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [12]. Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des méso pores de différents diamètres [13].

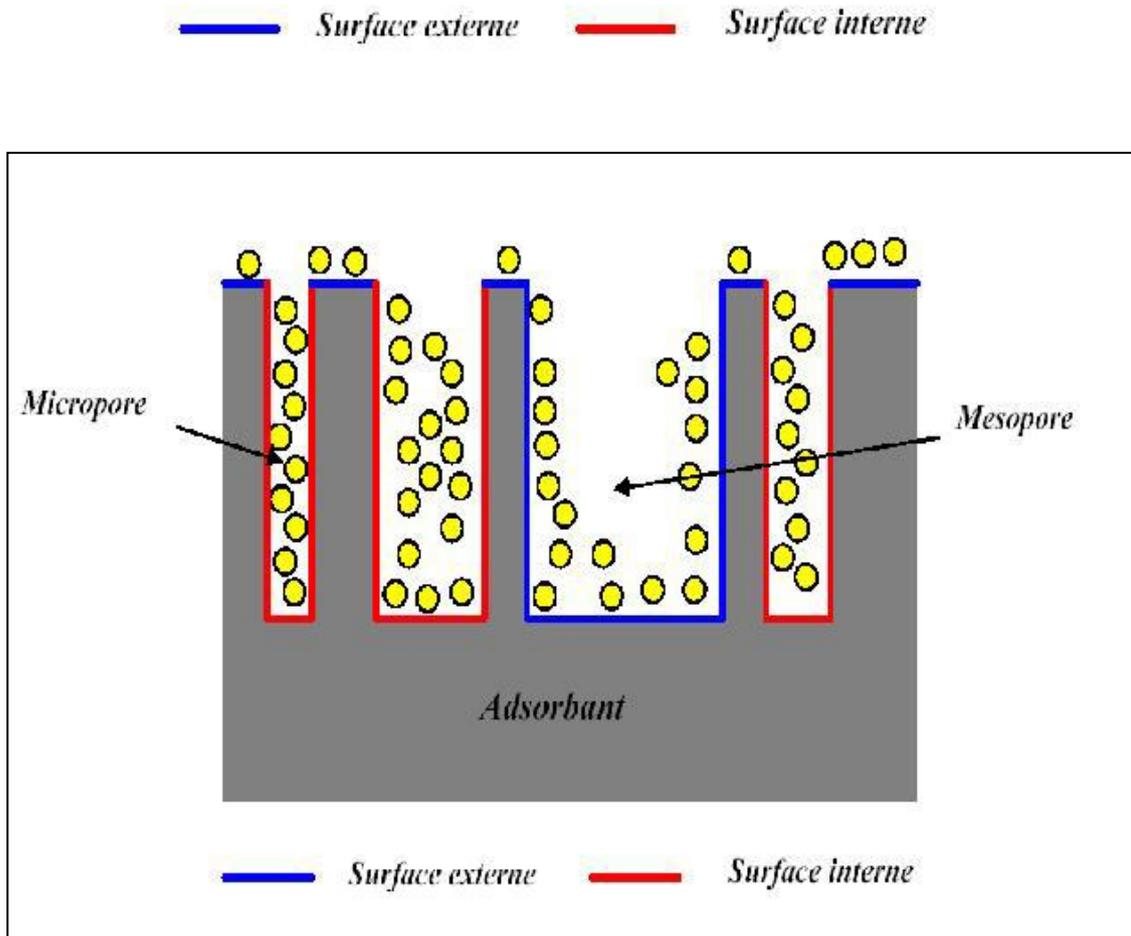


Figure II- 1 : Vue schématique d'un grain de charbon actif [14,15]

II-3- Différents types de charbon

II-3-1-Origine végétale

Le charbon végétal actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un Procédé appelé activation [16].

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, bagasse de canne à sucre [17] , les coques de noix de pécan [18], d'amande [19], de noix de coco [20,21].

II-3-2-Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair [22].

II-3-3-Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité et à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe [22].

II-4-Les différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible en trois formes principales soit en grain, poudre ou fibre

II-4-1-Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [23].

II-4-2-Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface Externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [23].

II-4-3-Charbon actif en fibre

La matière carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous aire. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C [22].

Les fibres de carbone sont largement utilisées comme adsorbants, supports catalytiques, condensateurs, ils ont des propriétés favorables telles qu'une grande surface spécifique, haute efficacité de contact et poids élevé [24,25].

II-5-Préparation du charbon

II-5-1-Carbonisation (pyrolyse)

La pyrolyse est le processus par lequel un matériau précurseur est soumis à des

températures élevés sous un courant de gaz inerte (atmosphère inerte), la carbonisation permet d'obtenir un produit riche en carbone, d'une structure arrangée d'une manière irrégulière ; ce qui entraîne la formation des pores entre les feuillets arrangés [26]. Cette porosité est rudimentaire. Il y a plusieurs facteurs qui influent sur le processus de pyrolyse on peut citer [27] :

- Vitesse de chauffage
- Température finale
- Temps de résidence

II-5-2-Activation

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons actifs.

II-5-2-1-Activation physique

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850 -1100° C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange de ces deux [28].

II-5-2-2-Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont :

H_3PO_4 [29, 30], $ZnCl_2$ [31], KOH [32,33], H_2SO_4 etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique. L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique [34] comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

II-6- Caractérisation physico-chimique des charbons

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs, est nécessaire à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, la Désorption, l'échange d'ions et autres [15, 35]

II-7- Propriétés physiques du charbon

II-7-1- Porosité

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en $[\text{cm}^3/\text{g}]$. Selon la définition de l'IUPAC [36], la porosité est divisée en trois domaines :

- Macropores de diamètre supérieur à 50nm
- Mésopores de diamètre entre 2 nm et 50 nm
- Micropores de diamètre inférieur à 2 nm

II-7-2-Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée [37]. L'estimation de la surface est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [38].

II-7-3-Granulométrie

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le Centre est rapide [39].

II-7-4- Humidité et teneur en cendres

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un Charbon actif. À la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en Cendres ne doit pas dépasser 10% sinon [40].

II-8- Propriétés chimiques du charbon

Les analyses effectuées en Infrarouge, R.M.N., les mesures calorimétriques etc., Montrent que la surface du charbon actif présente des fonctions superficielles dont la Majorité comporte l'élément oxygène, d'où le nom d'oxyde de surface qui leur est donné. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être Introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [41].

II-9-Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif ne peut être interprétée sur la base de la superficie et la distribution de la taille des pores seuls, elle doit prendre en considération aussi bien la structure chimique et la structure poreuse du charbon, qui comprend la nature et concentration des groupes fonctionnels superficiels, la polarité de la surface, l'aire de surface et la distribution de la taille des pores, ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbat, telles que sa structure chimique, la polarité, et les dimensions moléculaires.

Dans le cas de l'adsorption en solutions, la concentration de la solution et son pH sont aussi d'importants facteurs supplémentaires [42-44].

II-10- Utilisation du charbon

Le charbon peut être utilisé dans le traitement des eaux, l'élimination des gaz, comme support dans les phénomènes de catalyse, etc. Parmi les nombreux matériaux considérés comme les plus prometteurs pour l'élimination des micropolluants organiques et minéraux, on cite préférentiellement les charbons actifs [45].

II-11-Domains d'utilisation des charbons actifs

II-11-1- Filtration

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondiale.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine par Exemple).
- Également utilisé pour filtre les polluants organiques.

II-11-2- Chimie

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc).
- Décoloration du sucre.
- Décaféinassions du café.
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés, par exemple, platine sur le charbon actif,

- Élimination des hydrocarbures dans l'eau.

II-11-3-Industrie

- Extraction de l'or de ses minerais.
- Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).

II-11-4-Médecine

- Traitement de l'intoxication alimentaire.
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques [46].

Références bibliographiques

- [1] J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de L'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *African. Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series* Vol. 2, No. 2, pp. 1-7 Institute National des Sciences Appliqués France, (2001)
- [2] J. Avom, Préparation et étude physicochimique de charbons de rafles de régimes de Palmes, Thèse de Doctorat de 3^{ème} Cycle, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé-Cameroun, (1982)
- [3] M. Zarrouki, *Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion Dicyanoaurate-charbon actif*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint- Etienne-France, (1990)
- [4] W.H. Lee, P.J. Reucroft, Vapor adsorption on coal-and wood-based chemically activated carbons (II) adsorption of organic vapors, *Carbon* **37**, 1, 15-20, (1999)
- [5] W.H. Lee, P.J. Reucroft, Vapor adsorption on coal-and wood-based chemically activated carbons (III) NH₃ and H₂S adsorption in the low relative pressure range, *Carbon* **37**,1, 21- 26, (1999)
- [6] C. Namasivayam, K. Kadirvelu, Uptake of mercury (II) from waste water by activated carbon from an unwanted agricultural solid byproduct: coir pith, *Carbon* **37**, 1,79-84, (1999)
- [7] J. Avom, J. Ketch-Mbadcam, C. Noubactep and P. Germain, Adsorption of methylene blue from an aqueous solution onto activated carbons from palm-tree cobs, *Carbon* **35**, 3, 365-369, (1999)
- [8] A. Houas, I. Bakir, M. Ksibi et E. Elaloui, Étude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40, *J.Chim.Phys.* **96**, 479-486, (1999)

[9] J.A. Macia, Activatation of coal tar pitch carbon fibers: Physical activation vs. chemical activation, *carbon*, 42(7): p 1367-1370, (2004)

[10] K. Zhang, W.H. Cheung, and M. Valix, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions, *Chemosphere*, 60(8): p 11-29- 40, (2005)

[11] M. Valix, W.H. Cheung, and G. McKay, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, 22(10) : p. 4574-82, (2006)

[12] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).

[13] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, (2004)

[14] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches Théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2002)

[15] M. Ziati, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, Thèse de doctorat en chimie physique université d'ANNABA, p 28,59, (2012)

[16] C. Brasquet, J. Oussy, E. Subrenat, Le cloirec, Adsorption and selectivity of activated carbon fibres application to organics, *Environmental technology*,17, p1245-1252, (1996)

[17] M.valix, W.H. Cheung, and G. Mckay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, 56(5), p 493-501, (2004)

[18] Y. Guo, DA. Rockstraw, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, **98**(8): 1513-1521, (2007)

[19] A. Martínez de Yuso, B. Rubio, M. Teresa Izquierdo, Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons, *Fuel Processing Technology*, **119**: 74-80, (2014)

[20] A. Sartape, A. Mandhare, P. Salvi, D. Pawar, P. Raut, M. Anuse, S. Kolekar, Removal of Bi (III) with Adsorption Technique Using Coconut Shell Activated Carbon, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **20**(4): 768-775, (2012)

[21] LA. Cazetta, PO. Junior, MMA.Vargas, PA. da Silva, X. Zou, T. Assefa, CV. Almeida, Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **101**:53-60, (2013)

[22] G. Mbaye, synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, p 4-8, (2009)

[23] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2012)

[24] Z. Jin, G. Zhao, Porosity Evolution of activated carbon fiber prepared from liquefied wood. Part I: water steam activation at 650° to 800°C, *Bio Resources* 9(2). 2237-2247, (2014)

[25] J.R. Naik, M. bikshapathi, R.K. Singh, A. Sharm, N. Verma, H.C. Joshi, A. Srivastava, Préparation, surface functionalization, and characterization of carbon micro fibres for adsorption application, *Environ.Eng. Sci* 28(10) 725-733, (2011)

[26] J. Bergans, J. Cornet (faculté de Gembloux). Chimie verte, "étude réalisée à la demande de monsieur guylutgen, Belgique, 185, (1993)

[27] E.J. Soltes, T.J. Elder, Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass, Editor IS. Goldstein, CRC press Inc, Boca Raton, Florida, p 63-95, (1981)

[28] T. Yang, A.C. Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio nut shells by physical activation, *J. Colloid. Interface. Sci* **267**(2): p. 408-17, (2003)

[29] S. Satonaka, T. Isobe, T. Kayama, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking, *Research Bulletins of the college Experiments Forests*, 2, **41**: p. 551-560, (2000)

[30] Y. Diao, W.P. Walawender, and L.T. Fan, activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum, *Bioresource Technology* **81**(1): p. 45-52, (2002)

[31] Y. Onal, Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂, *J Hazard Mater* **142**(1-2): p. 138-43, (2007)

[32] R.L. Tseng, S.K. Tsng, Pore structure performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob, *J Colloid Interface Sci*, 15 July, **287**(2), p 428-437, (2005)

[33] A.C. Lua, T. Yang, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell, *J Colloid Interface Sci* **274**(2): p. 594-601, (2004)

[34] M. Valix, W.H. Cheung, and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, **56**(5): p. 493-501, (2004)

[35] M. Ziati, S. Hazourli, S. Nouacer, F. Z. Khalifa, N. Nait Merzoug, Adsorption de l'arsenic (III) sur un residu naturel ligno cellulosique valorisé en charbon actif –Exemple des noyaux de dattes, *Lebanese Science Journal*, Vol. 14, No. 1, p 73-85, (2013)

[36] K.S.W. Sing & al, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity; *Pure & Applied Chemistry* 57(4), 603-619, (1985)

Synthèse Bibliographique

[37] Gregg, S.J, Sing, K.S. Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, (1982)

[38] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2002)

[39] J. Omlin, L. Chesaux Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010)

[40] Degremont, " Mémento, Technique de l'eau", 10^{ème} édition copyright, (2005)

[41] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stockeli, Active carbon, Marcel Dekker. New York, (1988)

[42] L.M Sun, F Meunier, Adsorption, Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur p16, (2003)

[43] S.E Chitour, physico-chimie des surfaces, Tome 2 : physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquides-solide, OPU, p 468, (1992)

[44] B. Roop Chand, G. Meenakshi, Activated Carbon Adsorption, Published by CRC Press Taylor & Francis Group, p 487, (2005)

[45] C.K. Balogoun, M. L. Bawa, S. Osseni, M. Aina. Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco *Int. J. Bio Chem. Sci.* 9(1) : 563-580, (2015)

[46] V. Vimonsesa, S. Lei, B. Jin, W.K. Chow, C. Saint, Adsorption of Congo red by three Australian kaolin's, *Science Applied Clay Science* 43 , p 465-472, (2009).

III- Adsorption

III-1- Introduction

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants.

III-2- Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (**Figure III-1**).

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [1,2].

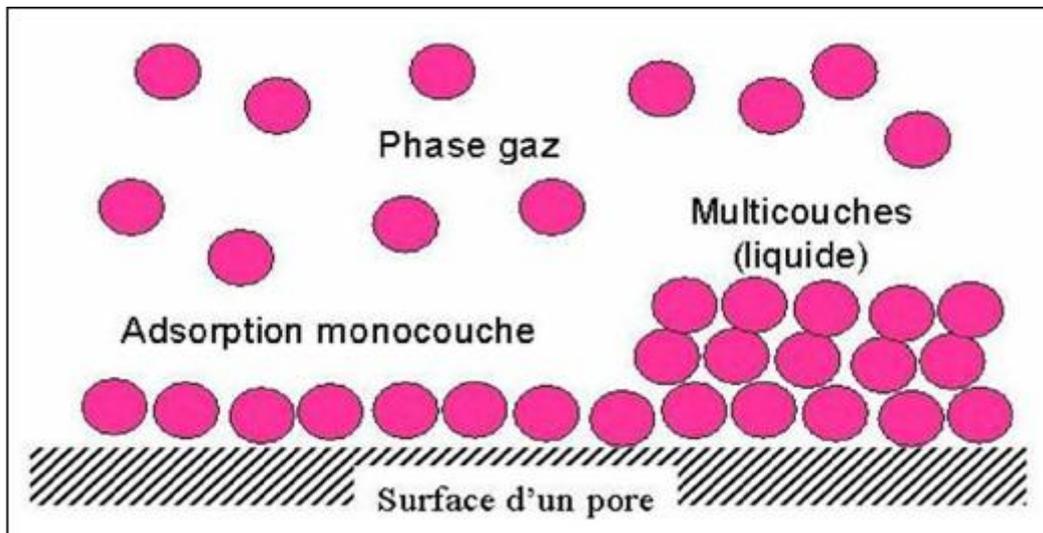


Figure III-1 : Phénomène d'adsorption [1,2]

III-3-Types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être Distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

III-3-1- Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une Surface polarisée. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont Relativement faibles et il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre la surface et le Soluté [3].

Ce phénomène est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJmol^{-1} est considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [4,5].

III-3 -2-Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de La surface et les molécules de l'adsorbat). Elle consiste en l'établissement soit d'une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou accepteur d'électrons ; soit d'une liaison covalente [6 -8].

Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente. L'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie d'adsorption chimique est supérieure à $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [4,9].

Tableau III-1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [10]

| Propriétés | Adsorption Physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Température du processus | Relativement faible | Plus élevé |
| Chaleur d'adsorption | 5 Kcal/mol environ | 10 Kcal/mol environ |
| Liaisons | Physiques : Wan der Waals | Chimiques |
| Cinétique | Rapide, réversible | Lente, irréversible |
| Spécificité | Processus non spécifique | Processus très spécifique |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Couches formées | Mono ou multicouches | Uniquement monocouches |

III-4-Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la (**Figure III-2**) fait intervenir les étapes suivantes :

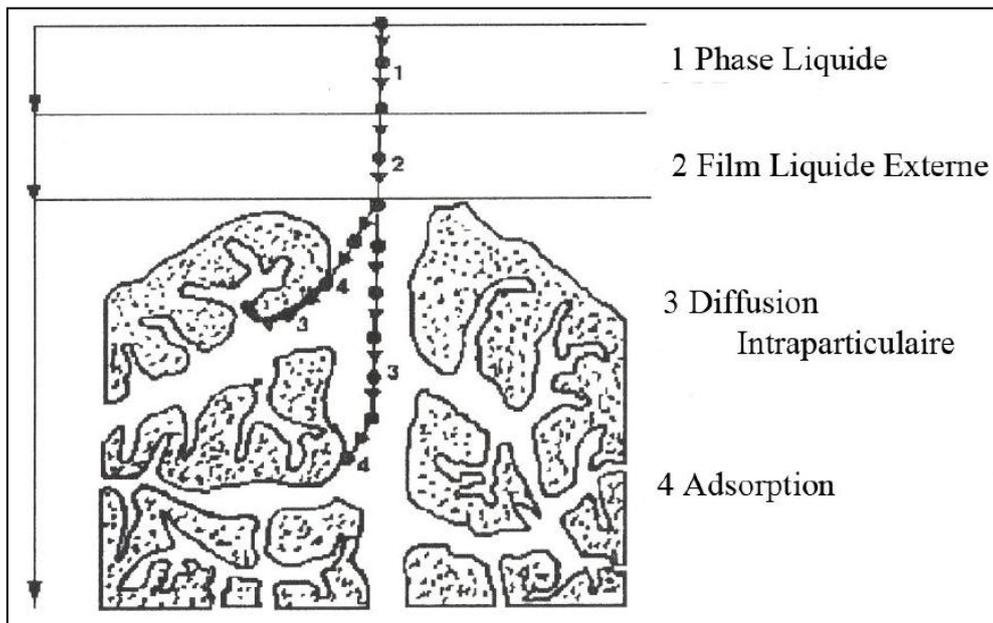


Figure III-2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux [11]

Synthèse Bibliographique

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

1^{ère} étape : (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase Liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par Convection).

2^{ème} étape : (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert Kf).

3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion Df), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion DS).

4^{ème} étape : l'adsorption.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante).

La Réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [12,13] considèrent que seules les diffusions de film externe et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

III-5- Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

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

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles... ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;
- Les paramètres physiques : température, pH. [14 ,15]

III-6- Charbon actif et Adsorption

Le charbon actif a été défini comme matériau carboné hautement poreux avec une grande surface de porosité élevée et donc ses propriétés d'adsorption sont exceptionnelles [16-19].

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse. Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable [20,21], le traitement des eaux des nappes phréatiques, la

Synthèse Bibliographique

décoloration de l'eau [22], la rétention d'impureté dans différents procédés chimiques, dans les industries alimentaires [23].

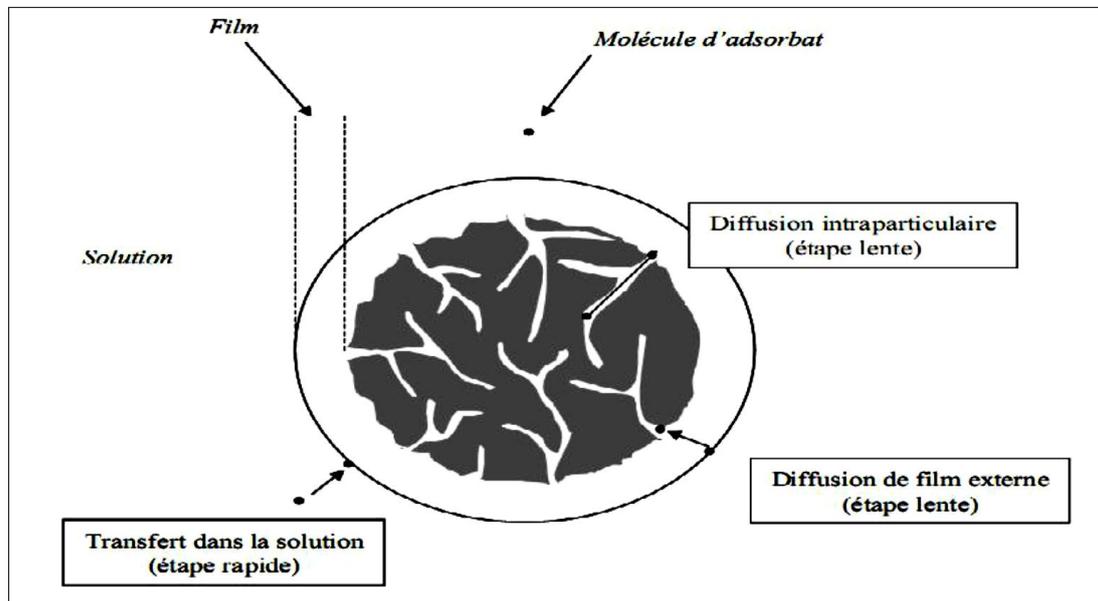


Figure III -3 : Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [24]

III-7-Isothermes d'adsorption

III-7-1-Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'adsorbat adsorbé à l'aide de l'équation suivante [25].

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V$$

Où :

Q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g).

V : Volume de solution (l).

C_o : Concentration massique de soluté (mg/l).

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

m : Masse d'adsorbant utilisée (g)

III-7-2- Concept d'isotherme d'adsorption

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

Synthèse Bibliographique

sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique permettent essentiellement :

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

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [26].

III-8-Différents types d'isothermes d'adsorption

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure III-4).

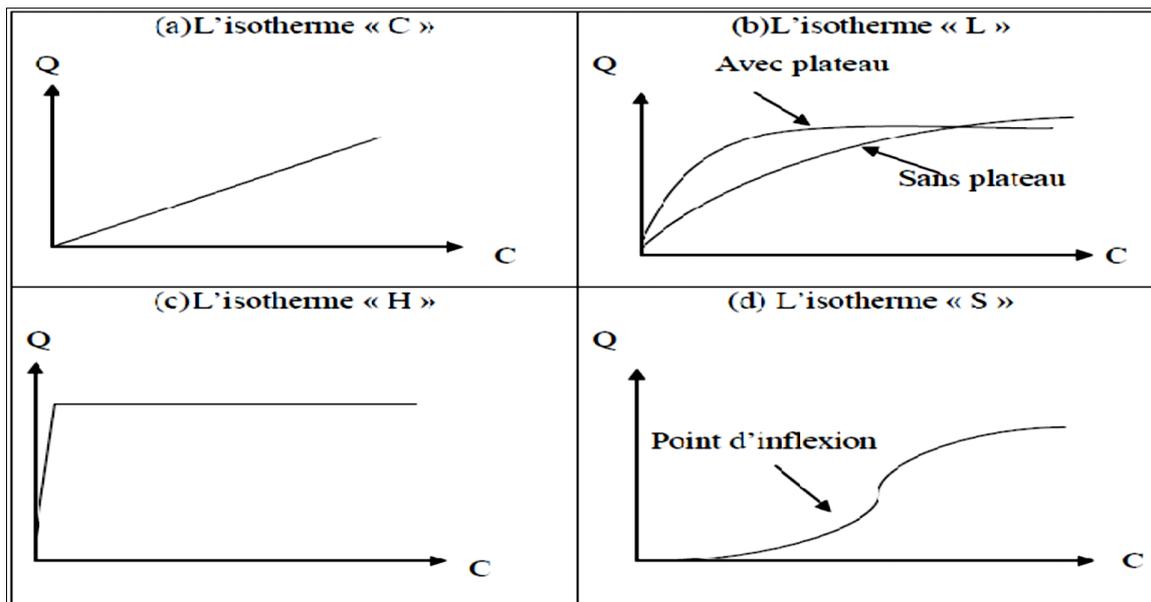


Figure III-4 : Les quatre types d'isothermes [27,28]

Synthèse Bibliographique

Les isothermes de type C : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine.

- Les isothermes de type L : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- Les isothermes de type H : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- Les isothermes de type S : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [9].

III-9- Modélisation des isothermes d'adsorption

III-9-1-Isothermes de Langmuir

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution :

$$Q_e = Q_0 K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

Où Q_e est la quantité d'acide adsorbé (mol/g) à l'équilibre,

C_e sa concentration à l'équilibre (mol/L),

Q_0 la capacité maximale d'adsorption (mol/g) et K_L la constante de

Langmuir, constante liée à la température et au système

Adsorbant-adsorbat en étude [11,29].

III-9-2-Isothermes de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse.

Sa formule empirique est :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Où Q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus, K_F et n des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption [11,30].

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire :

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

Références bibliographiques

- [1] F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary, In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6 », Paris : Elsevier, 75-80, (1998)
- [2] S. Laurette, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O⁻ et N⁻ glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat, université de Limoge, (2004)
- [3] G. Sposito, The chemistry of soils; Oxford; Oxford University Press, p 277, (1989)
- [4] N. Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2008)
- [5] C. Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, Institut de Toulouse, (2007)
- [6] G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics, *Journal of the American Chemical Society* 69 (11), p. 2836-2848, (1947)
- [7] A. Bemnowska, R. Pelech, E. Milchert, Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons, *Colloid and Interface Science* 265, p. 276-282, (2003)
- [8] M. Ziati, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, Thèse de doctorat en chimie physique université d'ANNABA, (2012)
- [9] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2011)
- [10] C.E Chitour. Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires p, 87-100, (2004)

Synthèse Bibliographique

- [11] J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series* Vol. 2, No. 2, pp. 1-7 Institut National des Sciences Appliquées France, (2001)
- [12] G. Mckay, Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, **4**, 361-372, (1998)
- [13] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajn bok, the application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, **35** (5), 1325-1333, (2001)
- [14] M.O. Benabderrahmane, Bio sorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2006)
- [15] I. Bounour, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2009)
- [16] R. C. Bansal, M. Goyal, Activated carbon adsorption, *CRC press*, (2005)
- [17] V. Bernal, A. Erto, L. Giraldo and J. C. Moreno-Piraján, *Molecules*, 22-7 1032, (2017)
- [18] Y. Zhang, F. Yu, W. Cheng, J. Wang, & J. Ma., *J. Chem*, 2017, (2017)
- [19] J. Shu, S. Cheng, H. Xia, L. Zhang, J. Peng, C. Li & S. Zhang, *Rsc Adv*, 7-24 14395-14405, (2017)
- [20] K. Jadwiga, Removal of phenol from aqueous solution by adsorption, *Canadian, Journal, Civil. Engineering* vol 33, p. 546-551, (2000)

Synthèse Bibliographique

- [21] P. N. Hoa, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T. H. Nguyen, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon* vol. 44, pp. 2569-2577, (2006)
- [22] A. Reffas, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constatine, (2010)
- [23] T. Otowa, Y. Nojima, T. MIYAZAKI, Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, *Carbon* vol. 35, No. 9, p. 1315-1319, (1997)
- [24] F. Al Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2008)
- [25] D. Leinekugel-LE-COCQ, Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, (2004)
- [26] E. L. Slejko and M Dekker, Adsorption Technology; A step by step approach to process avaluation and application, (1985)
- [27] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, p 755-765, (1974)
- [28] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa. Sorption isothermes: A Review on physical bases, modeling and measurement- *Applied Geochemistry*, 22, p 249-275, (2007)
- [29] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361, (1918)
- [30] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London, (1926)

IV-Matériaux composites et échange ionique

IV-1-Matériaux composites (Renfort-Matrice)

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques Complémentaires. Dans un matériau composite (**Figure IV-1**) on distingue généralement : Le renfort qui joue le rôle de squelette ou d'armature ; il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Souvent il est de nature filamentaire (fibre organique).

La matrice qui lie les fibres (renfort), répartit les efforts (résistance à la compression, ou à la flexion), assure aussi la protection chimique. Les matrices sont souvent des résines organiques thermoplastiques ou thermodurcissables.

Une interphase se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement d'où l'établissement d'une bonne adhérence.

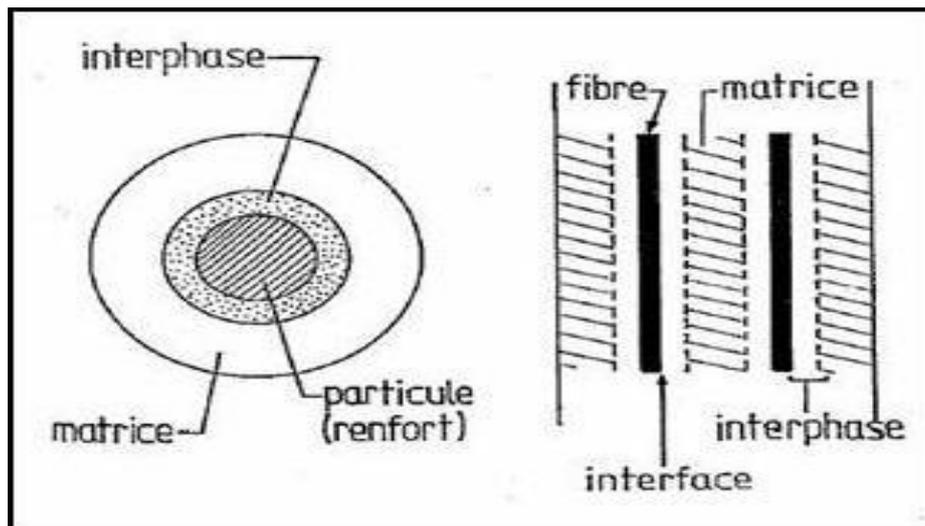


Figure IV-1 : Schéma de matériau composite idéal [1]

IV-2- Propriétés des matériaux composites

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs

- De la nature et des propriétés des matériaux constituants.
- De la géométrie et de la distribution du renfort.
- Des interactions entre constituants et de la nature de l'interface matrice-renfort.

Le renfort sera caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. La concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite. Sa distribution dans le volume l'est aussi

Synthèse Bibliographique

Car de nombreuses propriétés en dépendent comme le montre par exemple, la théorie de la percolation. Si elle est uniforme, les mesures ne dépendront pas du point de mesure.

Selon la géométrie et l'orientation du renfort, il est possible de contrôler l'anisotropie des caractéristiques souhaitées du composite [2].

IV-3-Classes des matériaux composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

Les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.

Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage (freins carbone).

Les composites à matrices métalliques (CMM).

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien, maritime et ferroviaire, le bâtiment, l'aérospatial ainsi que les sports et loisirs, notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique [2].

IV-4-Mise en œuvre d'un matériau composite

Généralement la mise en œuvre d'un matériau composite se fait selon un rapport renfort/matrice de 3/7. En plus les deux entités doivent être compatibles, sinon des modifications sont apportées sur le renfort pour les rendre compatibles le cas échéant. Ces modifications peuvent être physiques (le calandrage, l'étirement, la mercerisation), physicochimiques (traitements corona, plasma, à l'UV sous vide, laser et aussi à l'irradiation aux rayons γ) ou chimiques (greffage de molécules capables de copolymériser avec la matrice ou une matrice déjà transformée) [2].

IV-5- Procédés de production des matériaux composites

Les deux procédés les plus connus de production de matériaux composites sont la synthèse chimique et l'extrusion. Nous décrirons rapidement ces deux procédés et en présenterons les inconvénients.

IV-5-1- Synthèse chimique

Elle consiste à dissoudre la matrice dans un solvant puis à introduire la charge afin de l'activer grâce à un agent, souvent oxydant. L'ensemble subit ensuite une précipitation puis une filtration et un séchage. On peut aussi disperser la matrice dans un non solvant ou polymériser le monomère et/ou la charge in situ. Cette méthode a été retenue pour la synthèse de matériaux composites possédant des propriétés électriques [3,4]. Pour ce qui est de la production de matériaux composites à charge dégradable, plusieurs auteurs ont travaillé avec ce procédé [5], pour de l'alcool polyvinylique chargé en amidon [6], pour incorporer de l'amidon plastifié dans un mélange poly (vinyle acétate) – poly (vinyle acétate-co-butyle acrylate) [7] pour un système poly (acétate de vinyle) - amidon. L'inconvénient majeur dans ce type de procédé est la nécessité que les constituants possèdent des propriétés chimiques proches, et en particulier, qu'ils soient compatibles avec un même solvant. De plus, il convient que le composite résultant soit non soluble dans ce solvant. Enfin, ce genre de réaction s'effectue souvent en milieu agité, et les conditions d'agitation sont parfois difficiles à contrôler dans le cas d'un milieu évolutif. Cela peut alors générer une inhomogénéité des propriétés d'usage du matériau composite.

IV-5-2- Extrusion

Dans le cas d'une production par extrusion, les produits, initialement sous forme de poudre, flocons, paillettes, granulés, fibres, ... sont préchauffés avant d'être introduits en amont d'une vis extrudeuse qui permet de disperser la charge dans la matrice et d'effectuer ainsi un mélange intime entre les constituants. Plusieurs matériaux composites à charge dégradables ont été produits par extrusion : polyéthylène chargé de protéines végétales [8] ou d'amidon [9,10] poly (ester amide) et amidon [11].

Cette méthode nécessite une compatibilité thermique entre les produits. En particulier, lorsque plusieurs polymères sont utilisés, il ne faut pas que l'un d'eux soit thermiquement dégradé tandis que d'autres ne sont pas fondus. En outre, les contraintes de cisaillement doivent être choisies pour disperser parfaitement la charge dans la matrice et éviter les points de concentration de charge résultant de l'agglomération de celle-ci. Enfin, se pose également le problème de compatibilité d'interface entre les constituants. Pour pallier ce problème, des agents couplant peuvent être introduits dans le mélange [12,13] afin de modifier les charges de surface et améliorer l'adhésion à l'interface matrice - charge.

IV -6- Histoire du phénomène d'échange d'ions

Phénomène d'échange d'ions a été mis en évidence en 1845 par deux chimistes anglais (H.S.M Thompson et J. Spence) qui ont constaté qu'en faisant percoler une solution de sulfate d'ammonium à travers une colonne en verre garnie de terre, la solution obtenue en sortie de colonne était du sulfate de calcium. L'échange d'ions a été beaucoup étudié par les minéralogistes à propos des argiles [14,15].

Dans les années cinquante, des analogues synthétiques des argiles échangeuses de cations ont vu le jour sous la forme de « résines échangeuses d'ions ». Ces matériaux sont constitués de chaînes polymères qui sont réticulées entre elles par des agents spécifiques [14].

IV-7- Echange ionique et résines échangeuses d'ions

L'échange ionique est un phénomène chimique superficiel qui intervient entre un solide ionique et une solution d'électrolyte sans modification substantielle de la structure du solide. Dans la plupart des cas, le matériel utilisé est un produit synthétique avec un pouvoir élevé d'échange ionique. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger stœchiométriquement les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant de la solution dans laquelle il est plongé. Il s'agit d'un procédé réversible [15,16].

Les résines échangeuses d'ions sont des polymères organiques insolubles dans l'eau comportant des groupements fonctionnels capables de s'ioniser, libérant ainsi un ion qui peut permuter avec d'autres ions de même signe. Le nombre de sites fonctionnels par masse de résine définit la capacité d'échange de la résine. L'usage de ces résines présente plusieurs avantages notamment la facilité de régénération sans utiliser de traitement thermique, ce qui permet un gain d'énergie et prolonge aussi la durée de vie de la résine [15 ,17].

Un échangeur d'ions est un produit à caractère acide ou basique, solide hydraté, c'est-à-dire gonflé d'eau. C'est cette eau dite eau de gonflement ou d'hydratation qui permet aux réactions d'échange d'avoir lieu à l'intérieur de la matrice. Ces résines sont constituées d'un squelette polymérique dont le réseau est tridimensionnel et sur lequel sont fixés des groupements fonctionnels [1,2]. Ces groupements sont des fonctions acides ou basiques qui définissent les deux grandes catégories de résines : les résines cationiques et les résines anioniques [2].

IV-8-Polystyrène et échange ionique

Le squelette polystyrénique dont les chaînes de polymères sont réticulées par divinylbenzène (DVB). Les noyaux benzéniques sont fonctionnalisés par des acides sulfoniques dans le cas des résines échangeuses de cations ou bien par des ammoniums quaternaires dans le cas des résines échangeuses d'anions. Il faut noter que seules les résines échangeuses de cations possèdent des groupements fonctionnels sur le DVB, l'encombrement stérique des ammoniums quaternaires étant trop important [21].

IV-9- Mécanisme de l'échange

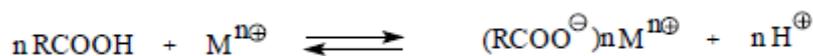
Le processus de l'échange d'ions peut être considéré comme un équilibre chimique. L'étude thermodynamique montre que le déplacement de l'équilibre d'échange va dépendre du type de résine considéré.

Pour une résine cationique forte :



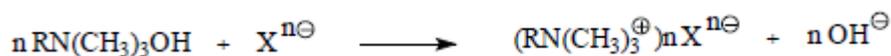
la réaction étant totale, la capacité d'échange ne dépend pas du pH.

Pour une résine cationique faible :



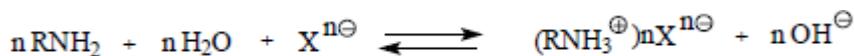
la réaction n'est que partielle, la capacité d'échange dépend donc du pH.

Pour une résine anionique forte :



la réaction est totale à tout pH.

Pour une résine anionique faible :



L'échange n'est notable qu'en milieu basique.

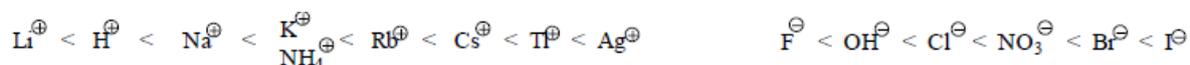
De plus, le déplacement de l'équilibre d'échange va également dépendre des ions échangés avec la solution, c'est à dire avec l'affinité des ions pour la résine.

Ainsi :

L'affinité augmente avec la charge de l'ion :



L'affinité augmente avec la taille de l'ion :



Synthèse Bibliographique

Outre le mécanisme d'échange ionique, une adsorption des matières organiques existe sur les résines. Ce mécanisme semble minoritaire mais ne doit pas être négligé. Il concerne notamment les molécules hydrophiles à faibles poids moléculaires. La rétention sans le phénomène d'échange ionique peut exister mais à faible pH et pour des résines anioniques faibles [22]. D'après Abrahams et Breslin, l'adsorption est surtout observée pour des résines de types bases faibles et d'autant plus qu'elles présentent des grandes capacités de rétention. Une autre étude montre l'intérêt des résines adsorbantes en traitement d'eaux de mer et souterraines [22]. Dans une revue bibliographique sur les résines adsorbantes, [23] on indique que les mécanismes de rétention des composés organiques sont identiques à ceux d'une adsorption sur charbon actif. Les différentes études conduisent donc à dire que les mécanismes coexistent, même si les auteurs ne sont pas d'accord sur la part de l'adsorption par rapport à l'échange ionique. Selon la référence [24], la rétention des composés organiques se fait principalement par échange d'ions.

IV-10- Application des résines au traitement de l'eau

L'usage des résines se développe en traitement de l'eau pour retenir la matière organique existe depuis les années soixante. En 1959, Wilson identifia les substances humiques comme composés colmatant des résines styréniques anioniques fortes. Différentes études ont été effectuées à l'échelle laboratoire. Selon les références [25] et [26] ils ont comparé le charbon actif avec différentes résines pour la rétention des acides fulviques et acides humiques commerciaux et ont constaté que le CA était le moins performant du fait de la difficulté d'accès des grandes molécules dans les micropores. En 1979 on avait conclu que les résines anioniques fortes étaient capables de retenir la majorité des composés des eaux du Missipi [27] et on a trouvé que les résines retiennent les sulfates ainsi que de nombreux métaux fixes sur les substances humiques.

Références bibliographiques

- [1] A. Dufresne, "Etude de l'interface / interface de composites modèles DGEBA-DDA / Billes de verre par fluage thermo stimulé, in Toulouse"., Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse : Toulouse. p. 120, (1991)
- [2] M.N. Belgacem, A. Gandini, "Surface modification of cellulose fibers: a review". *Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society*, 27th: p. 483-486, (2004)
- [3] S. Pouzet, N. Le Bolay, A. Ricard, F. Jousse, Chemical synthesis and microwave properties of polypyrene in polycarbonate matrix, *Synthetic Metals*, 55-57 p34, (1993)
- [4] C. Cassagnol, P. Olivier, A. Ricard, Influence of the dopant on the polypyrrole moisture content: effects on conductivity and thermal stability, *Journal of Applied Polymer Sciences*, 70, 1567-1577, (1998)
- [5] Siddaramaiah, Baldev Raj, R. Somashekar, Structure-property relation in polyvinyl alcohol/starch composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 630-635, (2004)
- [6] V. Vargha, P. Truter, Biodegradable polymers by reactive blending trans- esterification of thermoplastic starch with poly (vinyl acetate) and poly (vinyl acetate-co-butyl acrylate), *European Polymer Journal*, 41, 715-726, (2005)
- [7] C. Xiao, M. Yang, Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel, *Carbohydrate Polymers*, 64, 37-40, (2006)
- [8] E. Obuz, T.J. Herald, K. Rausch, Characterization of Extruded Plant Protein and Petroleum Based Packaging Sheets, *Cereal Chem.*, 78 (1), 97-100, (2001)
- [9] D. Ramkumar, U. R. Vaidya, M. Bhattacharya, M. Hakkarainen, A. C. Albertsson, S. Karlsson, Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends effect of processing parameters on physical properties, *European Polymer Journal*, 32, 999-1010, (1996)

Synthèse Bibliographique

- [10] R. Mani, M. Bhattacharya, Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends-III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch, *European polymer journal*, 34, 1467-1475, (1998)
- [11] J.L. Willett, F.C. Felkerb, Tensile yield properties of starch-filled poly (ester amide) materials, *Polymer*, 46, 3035–3042, (2005)
- [12] H. Hachiya, S. Takayama, K. Takeda, Properties of immiscible polymer alloys without compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Sciences*, 70, 2515-2520, (1998)
- [13] S.C. Tjong, Y.Z. Meng, Performance of potassium titanate whisker reinforced polyamide-6 composites, *Polymer*, 39 (2), 5461-5466, (1998)
- [14] F. Gressier, Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression, Thèse de doctorat, Paris, (2008)
- [15] C.A. Appelo, D. Postma, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*: AA. Balkema Rotterdam, (1993)
- [16] S. Khettaf Sami, Evaluation physico-chimique de l'eau d'un barrage et proposition d'un traitement adapté pour une eau de haute qualité, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle ; université de Batna 1, (2018)
- [17] A. Mabrouk, Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêts pour les réacteurs à eau sous pression. Application et validation d'un modèle dédié, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, (2012)
- [18] S. Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2007)
- [19] F. Dedardel, Echange d'ions : Principes de base, Rapport J 2783, Techniques de l'ingénieur, (1998)

Synthèse Bibliographique

[20] A. Traboulsi, Radiolyse gamma et lixiviation post irradiation de Résines Echangeuses d'Ions, Thèse de doctorat, Université Aix- Marseille, (2012)

[21] V.S. Soldatov, V.M. Zelenkovskii, T.V. Bezyazychnaya, Structure and properties of spatial polyelectrolytes on styrene-divinylbenzene, *matrixes. Reactive and Functional Polymers*, **54** (1-3): 63-84, (2003)

[22] Y. Tan, Kilduff J. E., Kitis M. and Karanfil T, dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange Desalination, Volume 176, Issues 1-3, Pages 189-200, (2005)

[23] Xu Z., Zhang Q. and Fang H. H. P, Applications of Porous Resin Sorbents in Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 33(4), Pages 363-389, (2003)

[24] P.S. Meyers, in: Proceedings of the International Water Conference, Eng. Soc.W. Penn, (1995)

[25] H. Brattebo, Odegaard H. and Halle O, ion exchange for the removal of humic acids in water treatment, *Water Research*, Volume 21, Issue Pages 1045-1052, (1987)

[26] P. Boening, Beckmann D., Snoeyink V, *Journal AWWA*, January, 54, (1980)

[27] CA. Macko, The Removal of Organic Matter from Surface Water Supplies by anion, (1980)

V-Polystyrène et sulfonation

V-1- Polymères

V-1-1- Définition

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « *plusieurs parties* » (many parts). Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères « *parties uniques* » (single parts) [1,2].

Les polymères peuvent être d'origine biologique (par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN), ou d'origine synthétique (par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, et polyester).

V-1-2- Différents types de polymères

Les polymères d'origine biologique sont familiers dans la nature : les muscles se composent de très grandes protéines myosines, les cheveux sont principalement en kératine, et l'ADN et l'ARN sont bien connus comme étant des macromolécules du code génétique [2,3]. Contrairement aux macromolécules organiques, les polymères synthétiques sont des matériaux qui, par définition, peuvent être préparés dans le laboratoire. Ils peuvent être synthétisés à partir de monomères préparés à partir de produits organiques (hydrocarbures).

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 [4].

Les polymères linéaires et branchés sont solubles dans les solvants organiques et fusibles. Ces polymères ont un comportement thermoplastique c'est à-dire qu'ils sont liquides à haute température. Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles : certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale, les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs (fonctionnalité >2) [5].

V-1-3 -Préparation des polymères

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.

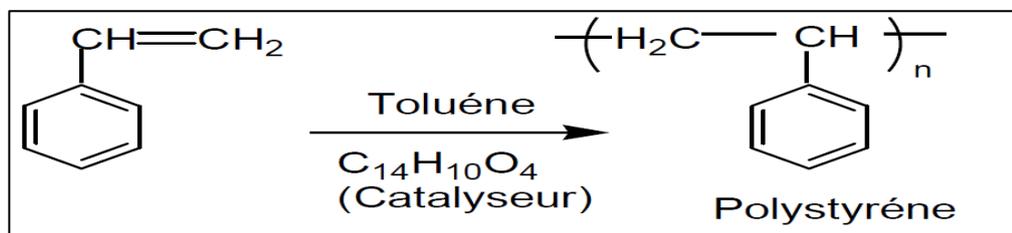
Synthèse Bibliographique

- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate).

V- 2- Le polystyrène

Le polystyrène (PS) est l'un des thermoplastiques les plus utilisés dans plusieurs industries telles que l'industrie alimentaire (emballage et stockage), les appareils électroménagers, l'industrie automobile [6]. Depuis 2008, 15 millions de tonnes de PS sont produites chaque année [7,8].

Actuellement, les océans, les mers et les rivières servent de puits pour le PS ainsi que d'autres débris de plastique [9]. PS représente 70% de l'ensemble des débris marins en plastique en raison de ses pauvres taux de recyclage [9,10].



V-2 -1-Propriétés du polystyrène

Le polystyrène est doté d'une rigidité élevée, une résistance et une transparence élevées, une absence de toxicité, une bonne résistance au solvant, une excellente brillance de surface, une bonne capacité de traitement et une bonne usinabilité sont quelques-unes des caractéristiques favorables du polystyrène [6]. Un inconvénient majeur du polystyrène est sa fragilité, qui limite les applications techniques de ce matériau, [11] Plusieurs études ont été consacrées au développement de méthodes de renforcement du polystyrène, telles que l'utilisation de particules de caoutchouc comme additifs, [12-14].

Les nano composites de polystyrène / organo-argile ont été largement étudiés par les chercheurs ces dernières années [15-17].

V-3- Réaction de Sulfonation

Le terme sulfonation désigne la réaction chimique permettant d'introduire un groupement sulfonique $-\text{SO}_3\text{H}$ dans une molécule, par liaison directe carbone-soufre. La sulfonation directe à l'aide du trioxyde de soufre SO_3 ou de H_2SO_4 des composés aromatiques est aisée [18-21].

V-3-1-Sulfonation hétérogène

Un nombre d'articles publiés traitant d'une telle réaction mais seulement Carrol et Eisenberg [22] et Kim et Salovey [23] ont mentionné la sulfonation en phase hétérogène. Dans la méthode de Carrol et Eisenberg [22], la poudre fine de polystyrène était rapidement mélangé à température ambiante avec 100% d'acide sulfurique contenant une concentration assez élevée de catalyseur à ions argent. La réaction a été achevée en 5-15 minutes, cependant, une séparation de l'acide polystyrène-sulfonique de la solution est une procédure compliquée.

V-3-2-Sulfonation du polystyrène

La sulfonation du polystyrène (PS) a été étudiée par un certain nombre de chercheurs, Makowski et al. [24], Vink [25] Thaler [26] cependant, peu a été écrit sur les détails des réactions de sulfonation [27].

La méthode de sulfonation Makowski est considérée comme allant de l'avant au hasard le long de la chaîne, principalement à la position para du noyau de phényle, et on s'attendrait à ce qu'il y ait une distribution inhomogène, mais aléatoire des groupes sulfonate sur les chaînes de polystyrène [28 ,29].

V-3-3-Protocole de sulfonation du polystyrène

Pour l'introduction du groupe sulfonique dans le polystyrène. Des études récentes mentionnent l'utilisation d'acide, principalement à des températures et concentrations élevée. [30,31] acide chlorosulfonique (chlorosulfurique) [32,33] l'acide sulfurique fumant, et des solutions de trioxyde de soufre [34,35].

En fait, la sulfonation est associée à la formation de liaison de type sulfone, selon les conditions des réactions et de l'agent de sulfonation utilisé [36].

V-4-Les applications de la sulfonation

La sulfonation a pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des molécules organiques ; elle est utilisée pour la synthèse d'agents de surface anioniques [37]. Les résines échangeuses d'ions de polystyrène sulfonique réticulé ont été utilisés dans diverses applications. Les applications les plus importantes comprennent la purification de l'eau, la

Synthèse Bibliographique

catalyse, [38-42] la séparation du catalyseur de polymère [43,44]. Ces résines ont été synthétisées dans diverses formes telles que des perles poreuses, et des microparticules [45].

V-5-Poly- styrène sulfonate de sodium

On appelle poly(styrène sulfonate) de sodium, un polymère substitué du polystyrène dans lequel un groupe sulfonate $-\text{SO}_3^-$ est fixé sur chaque atome de carbone n° 4 du groupe phényle des unités styrene, une fraction desquels porte un ion sodium Na^+ . Il se présente sous l'aspect d'un solide ou d'une poudre blanche, très soluble dans l'eau.

On l'obtient par sulfonation de polystyrène déjà polymérisé. Dans ce cas, les conditions particulières sous lesquelles se déroule la sulfonation du polystyrène (par substitution électrophile aromatique en milieu acide chauffé) conduisent à la concurrence de multiples réactions parallèles, aboutissant à des substitutions doubles sur les noyaux phényles, même à des taux de sulfonation très inférieurs à 100 %.

Le PSS est utilisé comme super plastifiant pour ciments et bétons, comme fixateur de teinture sur le coton, et comme membrane d'échange de protons. Il peut également être utilisé pour accroître la solubilité de macromolécules apolaires dans certains procédés industriels requérant d'opérer en phase liquide, par exemple pour teindre une surface ou déposer une couche de polymère sur un matériau.

Apparence : poudre blanche

Propriétés chimiques

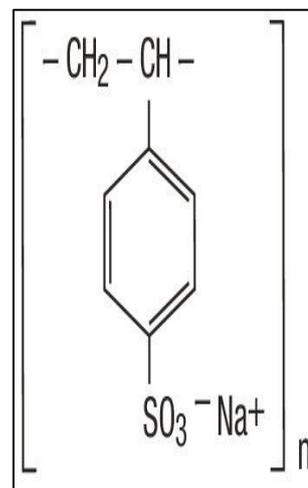
Formule brute : unité $\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$

Masse molaire¹ : $206,194 \pm 0,013$ g/mol

C 46,6 %, H 3,42 %, Na 11,15 %, O 23,28 %, S 15,55 %,

Propriétés physiques

Solubilité : très soluble dans l'eau



C'est un polystyrène sulfoné chargé négativement dont une fraction des groupes sulfonates SO_3^- porte un ion sodium Na^+ . C'est un matériau polymère conducteur transparent.

Références bibliographiques

- [1] A. Ram, Fundamentals of polymer engineering, Ed. Plenum Press, Chapter 1, 1-3, (1997)
- [2] P. A. Miran, F. A. Bovey, L. W. Jelinsk, *Encyclopedia of physical science and technology*, Third Ed, Polymers, 857-901, (2001)
- [3] D. Urban; K. Takamura; Polymer dispersions and their Industrial applications; Ed. Wiley-VCH, (2002)
- [4] I. Teraoka; Polymer Solutions: An introduction to physical properties; Wiley Inter science, 1-10, (2002)
- [5] K.E. Boudraa, Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABu) et d'éthyl-héxyl-acrylate (EHA) : Gonflement dans des solvants isotropes, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2006)
- [6] Smith, W.F., Polymeric Materials, Principles of Materials Science and Engineering, 3rd McGraw-Hill, USA, (1996)
- [7] F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, Pyrolysis of plastic wastes. Effect of catalyst on product yield, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51 57–71, (1999)
- [8] Y. Mo, L. Zhao, Z.H. Wang, C.L. Chen, G.Y.A. Tan, J.Y. Wang, Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with Box-Behnken design, *Journal. Waste Manage*, 34, 763-769, (2014)
- [9] K. Saido, K. Amamiya, H. Sato, A. Okabe, N. Ogawa, Y. Kamaya, K. Kogure, M. Nishimura, K. Okukawa, T. Kusui, Analysis of styrene oligomer contaminants generated from Marine Debris polystyrene on the Coast of Okinawa, *Journal Bunseki Kagaku* 61 629–636, (2012)

Synthèse Bibliographique

- [10] N. M. Aljabri, Z. Lai, N. Hadji christidis, K.W. Huang, Renewable aromatics from the degradation of polystyrene under mild conditions, *Journal of Saudi Chemical Society* 21, 983-989, (2017)
- [11] J. Scheirs, and D. Priddy; Polystyrene and Styrene Copolymers - An Overview, Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers. England: John Wiley and Sons, (2003)
- [12] C.B. Bucknall, Toughened Plastics UK: Applied Scientific Publications, (1997)
- [13] F. Ramsteiner, GE. Mckee, W. Heckmann, S. Oepen, M. Gepra, Rubber toughening of syndiotactic polystyrene and poly/ (styrene/diphenylethylene), *Polymer* 41, 6635–6645, (2000)
- [14] B. Akbari, R. Bagheri, Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS Mechanics of materials *Elsevier journal* 103 11-17, (2016)
- [15] C.E. Yeniova, U. Yilmazer, Characteristics of impact modified polystyrene/ organoclay nanocomposites, *Polym. Compos*, 31 (11), 1853–1861, (2010)
- [16] R. Iyer, S. Suin, N.K. Shrivastava, S. Maiti, B.B. Khatua, Compatibilization mechanism of Nano clay in immiscible PS/PMMA blend using unmodified Nano clay, *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 52 (5), 514–524, (2013)
- [17] B. Akbari, R. Bagheri, Influence of Nano clay on morphology, mechanical properties and deformation mechanism of polystyrene. *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 53 (2), 156–161, (2014)
- [18] E. Gilbert, Sulfonation and related reactions. Allied Chemical Corp. *Interscience Publishers*, (1965)
- [19] P.H. Gorging's Unit processes in organic synthesis, 5^{eme} éd, McGraw Hill, p. 303-387, (1958)

Synthèse Bibliographique

- [20] K. Venkataramann, N.N. Jr Vorozhtsov, The chemistry of synthetic dyes. Vol. III, p. 86-99, Academic Press, (1970)
- [21] J. Mathieuet, R. Panico, Mécanismes réactionnels en chimie organique. Herman, p.377-388 (1972)
- [22] W.R Carrol, H. Eisenberg, *J. Polym. Sei.*, A-2 4, 599, (1966)
- [23] G. Y Kim, R. Salovey, *Polym. Bull.* (Berlin) 23, 543, (1990)
- [24] H.S. Makowski, et al, U.S. 3,870, 841, (1975)
- [25] H. Vink, *Macromol Chem.* 182, 279, (1981)
- [26] W.A. Thaler, *Macromolecules* 16, 623 (1983)
- [27] F. Kucera, J. Jancar, Preliminary Study of Sulfonation of Polystyrene by Homogeneous and Heterogeneous Reaction, *Chem. Papers* 50(4)224-227, (1996)
- [28] D.L. VanderHart, Y. Feng, C.C.Han, R.A .Weiss, *Macromolecules* 33, 2206-2227 ,(2000)
- [29] L. Zhang, B. C. Katzenmeyer, A. Kevin R.A. Cavicchi, Sulfonation Distribution in Sulfonated Polystyrene, Ionomers Measured by MALDI-ToF MS, *American Chemical Society, Macro Letters*, 2, 217-221, (2013)
- [30] Davankov, V. A, Rogoshin, S. Vand Tsyurupa, M.P. *Angrew Makomol.chem*, 32(1),145 (1973)
- [31] Peppas, N.A, Bussing, W.R. and Slight, K.A. *Polym. Bull*,4,193, (1981)

- [32] Goldstein, S. and Schmuckler, G. Ion Exch. Membrane,1(1),63, (1972)
- [33] Emerson, D. W, Shea, D. T and Sorensen, E.M, Ind.Eng. chem Prod.Res. Dev, 17(3)269, (1978)
- [34] Poinescu, I. Carpov, A.and Dina, M. Roumaine Chim,11,573, (1966)
- [35] Iovine, C. P and Ray-Chaudhuri, D.K. Pat 4448935, (1984)
- [36] A.G. Theodor Poulos, V.T. Tsakalos, C.N. Valkanos, Sulfone-Type crosslinks in sulfonatiopn of macronet polystyrene backbone, *Polymer journal* V 34 N°18,3905-3910, (1993)
- [37] L. Marcou, Alkylbenzène sulfonâtes, J 6 125, traité Génie des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, mars, (1998)
- [38] S. Aoki, T. Otsu, M. Imoto, Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether catalyzed by ion-exchange resin [poly (styrene sulfonic acid)]. *Makromol. Chem*, 99, 133. (1966)
- [39] N.A. Ghanem A.B. Moustafa, R. Mohsen, n-Butyl methacrylate from methyl methacrylate by transesterification using an ion-exchange resin as catalyst. *Chem. Ind.* (London, UK), 513, (1971)
- [40] K. Koyama, T. Otsu, Polymerization of 1,3-dioxolane catalyzed by ion-exchange resin (polystyrene sulfonic acid). *J. Macromol. Sci., Chem*, A8, 1295, (1974)
- [41] J.H. Kim, M.S. El-Aasser, A. Klein, J.W; Vanderhoof, Sulfonated latex particle as acid catalysts for the continuous inversion of sucrose. *J. Appl. Polym. Sci*, 35, 2117, (1988)
- [42] V.M. Djinovic, V. V. Antic, J. Djonlagic, M.N. Govedarica, Synthesis of a, w-dicarboxypropyl oligodimethylsiloxanes by ion exchange resin catalyzed equilibration polymerization. *React. Funct. Polym.* 44, 299, (2000)

Synthèse Bibliographique

[43] A. De Lucas, P. Canizares, J.F. Rodriguez, Removal of alkaline catalysts from polyols by ion exchange: selection of an ion-exchange resin. *Separ. Sci. Technol.*, 30, 125, (1995)

[44] K. Matyjaszewski, T. Pintauer, S. Gaynor, Removal of Copper-Based Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization Using Ion Exchange Resins. *Macromolecules*, 33, 1476, (2000)

[45] B.S. Brijmohan, S. Swier, R. A. Weiss, and M. T. Shaw, Synthesis and Characterization of Cross-linked Sulfonated Polystyrene Nanoparticles *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8039-8045, (2005)

***Partie
Expérimentale***

VI- Partie expérimentale

VI-1-Introduction

Dans la partie expérimentale nous allons présenter les différentes méthodes et techniques que nous avons utilisées dans notre étude. Avant de les détailler, nous commençons par la détermination de la capacité d'échange dynamique et statique ainsi que la régénération de notre résine cationique. Ces types de résines sont installés sur des remorques mobilisables en quelques heures (**Figure VI-1**) proposés par Veolia Eau Solutions & Technologies (Aquamove™), Ondeo Industrial Solutions (Omobile™), GE Water & Process Technologies (Service Mobile Water), Permo, Pall, Tecnofil Industries, Infilco ou encore Maisonneuve Environnement [1]. Pour les essais de traitements des eaux en plus de l'échange ionique on va utiliser des cartouches en polypropylène (**Figure VI-2**) ces cartouches assurent la filtration et la décontamination des eaux.



FigureVI-1 : Station mobile miniaturisée pour traitement d'eau [1]

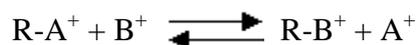


FigureVI-2 : Cartouche pour filtration

VI-2- Résines échangeuse d'ion et mesure de capacité d'échange

VI-2-1-Principe d'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (ex : cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affecté [2]. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : avec R le squelette de la résine.

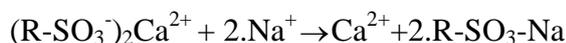


Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises [3-6].

VI-2-2- Mécanisme de régénération

Un volume de résine donné peut fixer une quantité limitée d'ions. Lorsque ce seuil est atteint l'eau influente (qui entre dans l'échangeur), ressort sans que ses caractéristiques n'aient évoluées. On dit que la colonne (ou lit), de résine est percée.

La régénération consiste donc à redonner à la résine sa capacité d'échange en inversant la réaction de la phase de service. Par exemple en adoucissement sur les cations calcium :



On va donc injecter dans l'échangeur une solution régénérante qui sera adaptée aux groupes fonctionnels : voir tableau ci-contre

Tableau VI-1 : Types de résines et régénérants

| Type de résines | Régénérant utilisé |
|-----------------------------|--|
| Résines cationiques fortes | Acides : cycle hydrogène, Saumure : cycle sodium. |
| Résines cationiques faibles | Acides : cycle hydrogène, parfois : Acide puis soude. |
| Résines anioniques fortes | Soude, Saumure. |
| Résines anioniques faibles | Soude, Ammoniaque, Carbonate d'ammonium. |

VI-2-3- Capacité d'échange

VI-2-3-1- Capacité utile des résines

La capacité d'un volume de résine à échanger une quantité de matière est définie par la capacité utile C_u c'est l'expression du nombre de sites d'accrochage des ions disponibles pour un litre de résine.

L'unité employée est l'équivalent par litre de résine : eq. l^{-1}

VI-2-3-2- Capacité statique d'une résine

Il s'agit de déterminer le nombre d'équivalents de cations qu'elle peut fixer par unité de Masse. On mettra en œuvre une méthode statique consistant à déplacer les ions H^+ contenus dans la résine par un excès de NaCl et doser par la soude les protons ainsi libérés.

VI-2-4-Détermination de la capacité d'échange

VI-2-4-1- Caractéristique de la résine échangeuse de cations

La phase stationnaire est une résine sulfonate échangeuse de cations (copolymère styrène + divinylbenzène, sur lequel sont greffés des groupes $-SO_3H$). Elle est sous forme de bille translucide de couleur marron clair.

VI-2-4-2- Produits et réactifs utilisés

- HCl 5 % (acide chlorhydrique)
- NaOH 0.1N (hydroxyde de sodium)
- NaCl 0.1N (chlorure de sodium)
- phénol phtaléine (indicateur coloré)
- Résine cationique
- Eau distillé

VI-2-4-3- Matériels

La colonne : constitue d'une burette en verre de 25ml muni d'un robinet au bout de la quelle on met du Cotton

VI-2-4-4- Détermination de la capacité statique

Dans une éprouvette graduée on met 5g d'une résine échangeuse d'ion on ajoute de l'eau le volume indique est 12,5 ml.

Partie Expérimentale

La résine gonfle au contact de l'eau, on transvase la résine dans un cristalliseur de 500 ml on ajoutant 200ml d'une solution de Na Cl (0.1 N), on agite pendant 30 minutes, on laisse décanté, on filtre la solution à l'aide d'un entonnoir muni de papier filtre on récupère le filtrat, on rince la résine deux fois avec de l'eau distillée on ajoute cette eau au filtrat.

La résine est séchée dans l'étuve puis pesé la masse $m = 6.758g$

On prend 10 ml du filtrat et on fait le dosage en ajoutant du Na OH(0.1N) en présence de phénol phtaléine on refait l'essai deux fois les résultats obtenus sont données dans le **TableauVI-2**

Tableau VI-2 : Volume moyen de NaOH pour le calcul du Cs de la résine cationique

| | | |
|--------------------------------|--------------------------|--------------|
| Essai 1 : 10 ml filtrat | $V_1 = V_{NaOH} = 3,3ml$ | $V_b=3,4 ml$ |
| Essai 2 : 10 ml filtrat | $V_2 = V_{NaOH} = 3,5ml$ | |

Pour calculer la valeur de la capacité statique on utilise l'équation de la capacité statique C_s suivante [7] :

$$C_s = \frac{N_b \times V_b}{m_{résine}} \times V_T$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 3.4}{6.758} \times 300 = 1.509 \text{ méq/g}$$

C_s : Capacité statique

N_b : Normalité de la base NaOH

V_b : le volume de la base NaOH ajouté

$V_é$: le volume de l'échantillon titré

V_T : volume total de la solution (filtrat + eau de lavage)

$V_T = 200ml NaCl + (50 \times 2) ml (H_2O) = 300ml$

$N_b = 0.1N$

$m_{résine} = 6.758g$

$V_é = 10 ml$

L'unité de la capacité statique est méq / g (milliéquivalent / gramme)

VI-2-4-5- Régénération

On prend 10g de la résine échangeuse d'ion acide fort on mesure le volume dans une éprouvette en présence d'eau le volume indiqué 23ml.

La résine est transvasée dans une burette munie de Cotton ce dispositif joue le rôle de colonne on conserve le niveau d'eau à quelque millimètre de la surface de lit de résine, on fait passer du HCl 5% ce contact avec la résine provoque un échange d'ions entre la résine et l'acide.

La résine libère les ions Na⁺ pour capter les ions H⁺ de l'acide puis (par exemple pour 60ml de résine on fait passer 180ml HCl) puis on fait rinçage de la résine à l'eau distillé jusqu'à pH neutre (on utilise le papier pH)



VI-2-4-6- Détermination de la capacité dynamique

La capacité d'un échangeur d'ion est déterminée après régénération et rinçage [8]

Sur la résine régénérée on fait passer la solution de NaCl.

La solution traverse le lit de résine est recueillie dans un bêcher on titre chaque 30ml à l'aide de NaOH (0.1N) en présence de phénol phtaléine on continue les dosages jusqu'à acidité presque nulle.



Tableau VI-3 : Volume de NaOH pour la détermination de la capacité dynamique de la résine cationique

| | | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| V sortant de la colonne | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| V _{NaOH} | 17,2 | 25,2 | 25,1 | 25,3 | 25,5 | 25,2 | 24,25 | 24,1 |

| | | | | | | | | |
|----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 19 | 16,7 | 15,5 | 9,2 | 7,8 | 5,6 | 4,8 | 3,5 | 2,9 |

VI-2-4-6-1- Calcul de la capacité dynamique

Pour calculer la capacité dynamique de la résine cationique on utilise la formule de C_{dy} suivante [7].

$$C_{dy} = \frac{N_b \times \sum V_b}{m_{résine}}$$

N_b : normalité de la base (0.1N)

∑ V_b : totale de volume de base ajouté du 1^{er} essai jusqu'à la fin

m résine : masse de résine utilisée (10g)

Tableau VI-4 : Volumes de NaOH en fonction des volumes des effluents pour le calcul de La capacité dynamique de la résine cationique

| | | | | | | | |
|----------------------------------|------|-------|----|------|------|------|----|
| V sortant de la colonne effluent | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| V _{NaOH} | 22.3 | 27.95 | 31 | 31.1 | 31.7 | 30.6 | 30 |

| | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 25.8 | 24.5 | 21.6 | 14.7 | 12.3 | 9.7 | 6.5 | 4.8 | 3.5 | 2.6 | 1.8 | 1.6 |

$$V_{b \text{ (total)}} = 334,02 \text{ ml}$$

$$C_{dy} = \frac{0.1 \times 334,02}{10} = 3,34 \text{ } \frac{\text{még}}{\text{g}}$$

VI-3- Synthèse et mise en application de l'échangeur et du matériau composite

VI-3-1- Produits utilisée

Dans cette partie du chapitre VI, nous exposons les réactifs et le matériel utilisés, pour la synthèse du polystyrène sulfoné, le matériau composite et l'application du dispositif de filtration en présence du matériau composite, du charbon actif et de la résine échangeuse d'ion ainsi que les méthodes de caractérisation analyse élémentaire, analyse thermogravimétrique, UV visible et spectroscopie infra rouge.

VI-3-1-1-Substrat

VI-3-1-1-1- Polystyrène

Le polystyrène (PS en abrégé) est obtenu par la polymérisation des monomères de styrène, c'est une matière dure, cassante et très transparente.

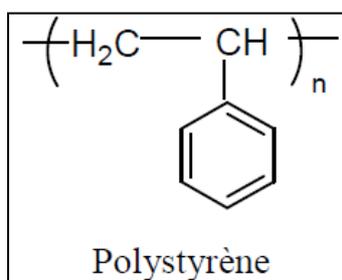
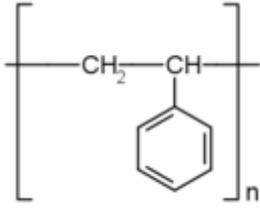


Tableau VI-5 : Caractéristiques du polystyrène

| | |
|------------------------|--|
| Polystyrène |  |
| Nom IUPAC | poly (1-phényléthylène) |
| Formule brute | (C ₈ H ₈) _n |
| Masse molaire | 104,1491 ± 0,007 g/mol C 92,26 %, H 7,74 %, |
| T° transition vitreuse | 95 °C |
| Indice de réfraction | n^{20} 1,57–1,60 |

VI-3-1-2- Adsorbant

VI-3-1-2-1- Charbon actif

Le charbon actif utilisé au cours de cette étude est un produit commercial fourni par (E. Merck. Darmstadt) en grain et en poudre d'origine végétal avec un diamètre des particules de 2.5 mm. Avant l'utilisation, le charbon était lavé puis activé dans une étuve à 120⁰C pendant 24 heure, une partie était broyé et l'autre partie utilisée sous forme de grain.

Tableau VI-6 : Caractéristiques du charbon actif

| | Données du fournisseur |
|---------------------------------|-------------------------------|
| Taille des particules | 2. 5 mm |
| Dissociation dans l'eau | < 2.5% |
| Température d'activation | 600°C |

VI-3-1-3- L'échangeur d'ion

VI-3-1-3-1- Résine cationique Amberlite MB150

La résine cationique Amberlite MB150 utilisé au cours de cette étude est un produit commercial fourni par la société Rohm and Haas. C'est une résine ionique équilibrée mixte. Prêt à l'emploi, telle que fournie, il s'agit d'un mélange d'une résine de cations fortement acide

et une base forte. Les caractéristiques données par le fournisseur sont reportées dans le **Tableau VI.7**

Amberlite MB 150 est une résine adaptée pour de nombreuses applications de traitement des eaux industrielles ; elle est un excellent choix pour l'échange portable de déionisation. Cette résine offre un rinçage rapide et une capacité élevée de la fiabilité de production de la plus haute qualité de l'eau.

Tableau VI-7 : Caractéristiques de l'amberlite MB150

| | Les données du fournisseur |
|---------------------------------|---|
| Forme physique | Billes sphériques dans un milieu humide, état totalement hydraté |
| Composition volumétrique | 40% cation / 60% anion |
| La taille des particules | 0.55mm (approximatif) |
| Stabilité chimique | Insoluble dans l'eau, des solutions d'acide ou de base et les solvants communs. |
| Régénèreraient | |
| Cation | HCl ou H ₂ SO ₄ |
| Anion | NaOH |

VI-3 -1- 4 -Les adsorbats

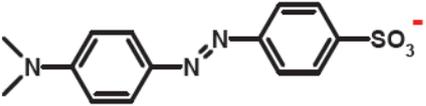
VI-3-1-4-1- Colorant (le méthyle orange) :

Les colorants synthétiques ont la réputation d'être des substances toxiques persistantes dans l'environnement et nécessitent des techniques physico-chimiques modernes pour leur dégradation [9-12].

Pour déterminer les capacités d'adsorption du charbon actif et du matériau composite charbon/polystyrène vis-à-vis de polluants organiques, nous avons choisi d'utiliser le méthyle orange (OM), chargé négativement. Il présente une structure polycyclique aromatique.

Le Tableau VI-8 présente leurs caractéristiques.

Tableau VI-8 : Caractéristiques du méthyle orange

| | | | |
|---|--|--------|-----------------------------|
| <p>Méthyl orange</p>  | Formule brute | | $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-Na^+$ |
| | Charge | | <i>Négative</i> |
| | pKa | | 3,1 |
| | Coefficients D'extinction molaires (L.mol⁻¹.cm⁻¹) | 460 nm | 21092 |

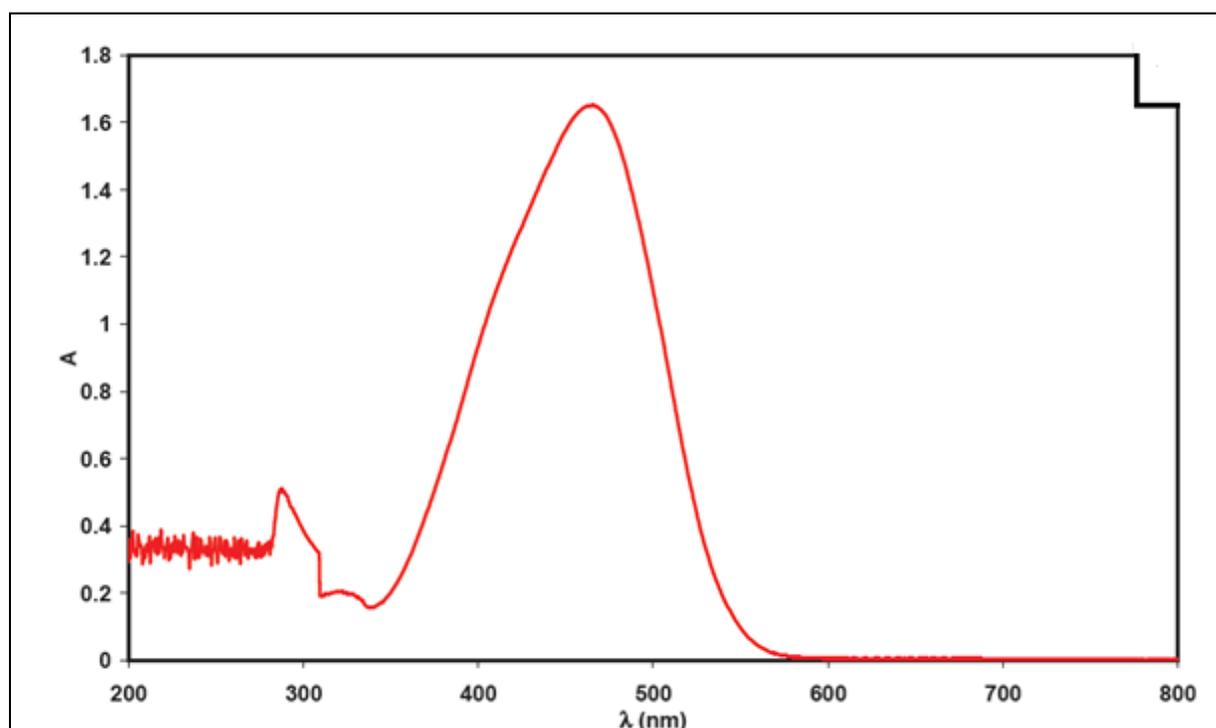


Figure VI-3 : Spectre d'absorption UV- visible du méthyle orange

Le spectre du méthyle orange présente un seul pic d'absorption entre 350 nm et 550 nm, l'absorbance a été mesurée à $\lambda = 460$ nm.

VI-3-1-4-2-L'acide chlorhydrique

Acide chlorhydrique (HCl) Merck (25% d= 1.18)

VI-4-Techniques de caractérisation

VI-4-1- Spectroscopie infrarouge

Tous les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre SHIMADZU FTIR-8201PC. La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [13]. La spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [14].

VI-4-2-Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

L'appareil utilisé est un spectromètre SHIMADZU 1650 PC. Son principe de travail est le même que celui des spectromètres à double faisceau. Cet appareil allie une technologie avancée à un logiciel de traitement performant (UV. Probe). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

VI-4-3- Analyse élémentaire

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un « Elementar C, H, N, O, S Analyseur » la marque VARIO EL III (GERMANY). Dans l'analyseur il existe deux tubes (N°1 et N°2) reliés par un pont le tous placé dans un four, notre échantillon PSS est placé dans le tube N°1 à une température de 1150°C le tube est relié à une bouteille d'oxygène ultra pur 99,9999% sous l'effet de la température et l'oxygène l'échantillon est oxydé on a formation d'oxyde exemple CO₂ puis l'échantillon passe dans le tube N°2 à une température on aura réduction des oxydes par une poudre de cuivre Cu (Cu prend l'oxygène du CO₂ et donne le déplacement de l'échantillon est assuré par le gaz He (gaz inerte et pur) provenant du deuxième bouteille reliée à l'analyseur avant de passer au détecteur on a trois tubes d'absorption A , B, C.

- Le tube A adsorbe le carbone C
- Le tube B adsorbe l'hydrogène H
- Le tube C adsorbe le soufre S

Les tubes seront chauffés et chacun élément à analyser se dirige vers le détecteur qui donne le pourcentage des éléments.

VI-4-4- Analyse thermogravimétrique A T G

L'analyse thermogravimétrique A T G permet d'évaluer la température à laquelle se produit le changement d'état du matériau. D'autre part par perte de poids, de déterminer les quantités de constituants détruits en fonction de la température.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique du type SHIMDZU ATG-50 H (JAPAN) [15]

VI-5-Méthodologie expérimentale

VI-5-1-Synthèse de l'échangeur d'ion polystyrène sulfoné (PSS)

Dans la partie expérimentale on a préparé une résine échangeuse d'ion de type cationique par sulfonation du polystyrène notre résine et fortement acide est caractérisé par la présence de radicaux sulfoniques $-SO_3H$ et ceci dans le but de la comparée avec les résines commerciales L'acide sulfurique très concentré (oléum, solution de SO_3 dans H_2SO_4) produit sur le cycle benzénique une réaction de sulfonation [16]

VI-5-2-Protocole de sulfonation du polystyrène

1^{ère} Méthode

On dissout 12,3 g de polystyrène dans 100 ml de chloroforme puis on la transvase dans un ballon de 500ml muni d'un agitateur et d'un thermomètre, on introduit 2,5 ml d'oléum (H_2SO_4 fumant) 20%. La solution d'acide est ajoutée sous agitation à une température de $30^\circ C$ après addition d'acide on place le réfrigérant. Ensuite le mélange est chauffé à $120^\circ C$ pendant 1 heure. La sulfonation est considérée terminée lorsqu'une goutte de la solution se dissout complètement dans l'eau. Après refroidissement on verse le contenu du ballon de couleur brunâtre sur 60g de glace pilée et 25g de NaCl, on laisse sous agitation pendant 2h.

Le lendemain on filtre sur Buchner muni d'une trempe à eau.

2^{ème} Méthode

Dans un réacteur de 0.5litre munit d'un agitateur, un réfrigérant, une ampoule à brome et un thermomètre, on charge 6 ml d' H_2SO_4 dans le ballon tri colle. Pendant une heure on n'ajoute goutte à goutte tout en agitant (agitation mécanique) 7,60g de polystyrène dans 100mlde CCl_4 mis dans l'ampoule à brome à température de $60^\circ C$.Après addition de la solution la température est élevée à $105^\circ C$ pendant 4 heures. Une fois la réaction terminée on ajoute 500ml d'eau sous agitation et on chauffe sous reflux à une température de $57^\circ C$. La

Partie Expérimentale

solution est transvasée dans un bécher sous agitation et chauffage on ajoute à l'aide d'une burette du CaCO_3 1N à chaque fois on vérifie la coloration bleue du papier mis dans la solution par l'indicateur rouge congo après addition de 160 ml de la solution 1N de CaCO_3 le papier reste rouge donc on arrive à la neutralisation (le rouge congo est bleu en milieu acide et rouge en milieu basique). Le sulfate de calcium formé est filtré à l'état d'ébullition et lavée avec 200ml d'eau chauffée à 40°C.

Le produit obtenu (contenu du papier filtre) est traité avec 200ml du sulfate de sodium Na_2SO_4 1N sous agitation. On obtient un précipité blanc c'est un sels du CaCO_3 du CaSO_4 qui est écarté par filtration le filtrat et évaporé sous vide jusqu'au début de cristallisation c'est notre polystyrène sulfoné (PSS) sous forme polys SO_3Na qui sera caractériser par IR, ATG, Analyse élémentaire ainsi que des tests de solubilité et point de fusion.

VI-5-3-Méthodologie expérimentale de l'adsorption

Pour vérifier l'adsorption d'acide et du colorant sur le charbon actif, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

VI-5-3-1-Préparation des solutions d'acide et de colorant

- La solution en méthyle orange a été préparée par dissolution de quelque goutte dans 2 L d'eau distillé
- La solution d'acide chlorhydrique 0.1N a été préparée par l'ajout de 250ml d'eau distillée à de 2,7 ml d'HCl.
- La solution du NaOH 0.1N a été préparée par la dissolution de 1,46g dans 250 ml d'eau distillée

VI-5-3-2-Protocole d'adsorption directe

Les essais d'adsorption sont effectués dans des béchers de 50 ml sous agitation et à une température de 22°C.

Pour vérifier l'adsorption d'acide chlorhydrique et du colorant sur le charbon actif, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation de la solution en acide et en colorant.
- Mise en contact d'un volume précis de solution et d'une masse précise d'adsorbant.
- Agitation pendant un temps programmé (30 min).
- Séparation des phases solides et liquides par filtration.
- Analyse du filtrat par pH métrie (pour l'acide) et par spectroscopie UV pour le méthyle orange).

Partie Expérimentale

VI-6-Dispositif expérimentale appareil de filtration et cartouche WPP105M

Le dispositif utilisé dans nos expériences est un appareil de filtration d'eau muni d'un filtre, de type PP105m (5micron) **Figure VI-4** le dispositif est muni d'une entrée et d'une sortie **Figure VI-5**



Figure VI-4 : Cartouche du type WPP105M(5 micron)



Figure VI-5 : Appareil de filtration

VI-7- Préparation du matériau composite polystyrène-charbon actif

Les différents matériaux adsorbants étudiés présentent des avantages et des inconvénients propres. Des matériaux composites mariant différents types d'adsorbant sont étudiés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Nous avons réalisé un matériau composite polystyrène-charbon actif combinant les propriétés du polystyrène avec la grande surface spécifique du charbon actif. Nous avons utilisé le polystyrène comme matrice dans la synthèse de ce matériau composite. Cette matrice peut présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la substance ciblée, ou simplement apporter des propriétés de biocompatibilité ou une protection contre des conditions extérieures limitant l'efficacité de l'adsorbant.

La procédure suivie pour préparer le matériau composite polystyrène-charbon actif est la suivante :

- Préparation de la solution polymérique : on dissout dans un bécher 2g de polystyrène dans 50 ml du toluène
- Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à la dissolution totale du polystyrène
- On ajoute 10g du charbon actif en poudre à la solution polymérique, sous agitation durant 30 minutes
- Le mélange est étalé sur la cartouche uniformément.
- La cartouche est laissée au repos pendant 48 heures

VI-8-Application du dispositif de filtration/cartouche

VI-8-1-Elimination d'acide HCl par le charbon

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes : Préparation de solution par addition de 1ml de HCl 0.1N dans 2 litres d'eau distillée. On remplit la cartouche avec 60,75g de charbon en grain. La solution traverse le dispositif de filtration passe par la cartouche et le charbon. La solution est récupérée à la sortie de l'appareil puis 30 ml d'échantillon est analysé par pH mètre.

Tableau VI-9 : Adsorption du HCl sur le charbon actif valeurs du PH et du temps

| V récupéré (30ml) | V échantillon 1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| PH | 3,84 | 5,13 | 5,70 | 5,29 | 4,70 |

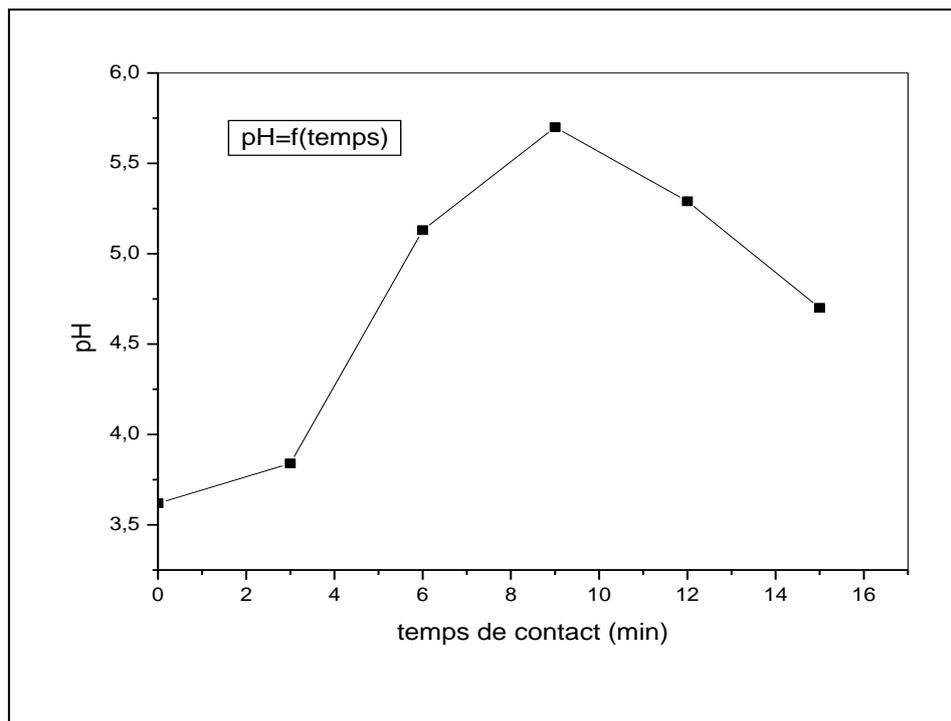


Figure VI-6 : Effet du charbon actif sur l'élimination de l'acide
 $PH = f(\text{temps de contact})$

VI-8-2-Elimination du méthyle orange par le charbon actif

Les expériences de décoloration ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes : Préparation de solution de colorant par addition de quelques gouttes de méthyle orange dans 2 litres d'eau distillée, l'absorbance à $t=0$ est $A=0,78$, une masse de charbon 60,75g et placé dans la cartouche, la solution colorée circule dans le dispositif d'épuration à la sortie on récupère en fonction du temps des volumes de 30 ml qui seront analysé par spectrophotométrie UV-Visible.

Les résultats se présentent comme suit :

Tableau VI-10 : Adsorption du méthyle orange sur le charbon actif valeurs des absorbances et du temps

| V récupéré | V échantillon 1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps(min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| Absorbance(A) | 0,761 | 0,734 | 0,690 | 0,681 | 0,716 |

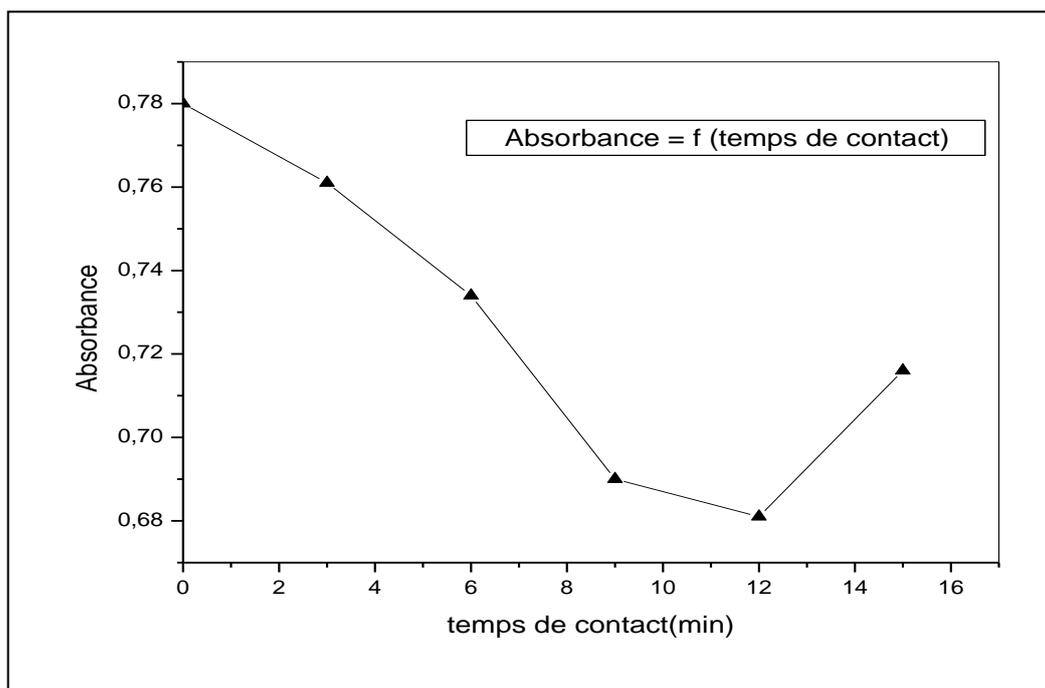


Figure VI-7 : Effet du charbon actif sur la décoloration Absorbance
 $A = f(\text{temps de contact})$

VI-8-3- Effet de la résine sur l'échange ionique

Les résines synthétiques sont chargées de capter les ions Na^+ de la solution, tout en libérant en proportion équivalente des ions stockés au préalable dans les résines. Les expériences de l'échange ionique ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes : Préparation de solution de (NaCl- eau) par addition de 5 ml de solution de NaCl 0.1N dans 2 litres d'eau (à $t=0\text{min}$ le pH est 7,20) 99,58g de résine Amberlite MB150 est placée dans la cartouche. La solution qui traverse la cartouche et la résine sera récupérer et doser par NaOH0.1N en présence de 2 gouttes de phénolphtaléine. Le dosage acido-basique ^{que} nous avons fait montre l'existence du HCl dans les solutions récupérées. $V_{\text{NaOH}} = 1,3 \text{ ml}$ pour 40 ml de solution récupérée. On mesure aussi les valeurs du pH en fonction du temps.

Les résultats se présentent comme suit :

Tableau VI-11 : Effet de la résine sur l'échange ionique valeurs du PH et du temps

| V récupéré | V échantillon 1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| PH | 7,15 | 7,00 | 6,85 | 6,80 | 6,80 |

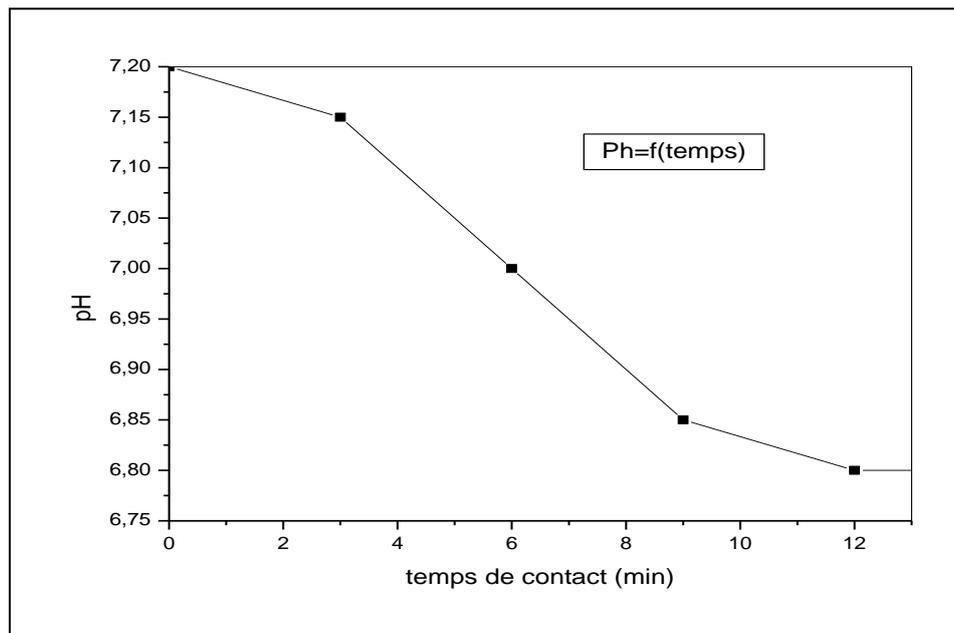


Figure VI-8 : Effet de la résine Amberlite MB150 sur l'échange ionique
 $pH=f(\text{temps de contact})$

VI-9-Mise en application du matériau composite

Pour valoriser notre matériau on l'a appliqué dans l'élimination d'un polluant acide HCl et d'un colorant.

VI-9-1-Effet du matériau composite sur l'élimination d'acide

Pour voir l'effet de notre matériau sur l'élimination de l'acide chlorhydrique on prépare 2l de solution par addition de 1ml d'acide HCl 0,1N à de l'eau distillée le PH initial du mélange est 3,60. La solution est mise dans le dispositif d'épuration en présence du matériau composite. En fin d'adsorption les échantillons seront analysés par pH métrie, les valeurs du PH sont données par le tableau ci-dessous.

Tableau VI-12 : Valeurs du PH et du temps de contact pour l'élimination de l'acide par le matériau composite

| V récupéré | V échantillon 1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| PH | 3,68 | 3,76 | 3,92 | 4,02 | 4,10 |

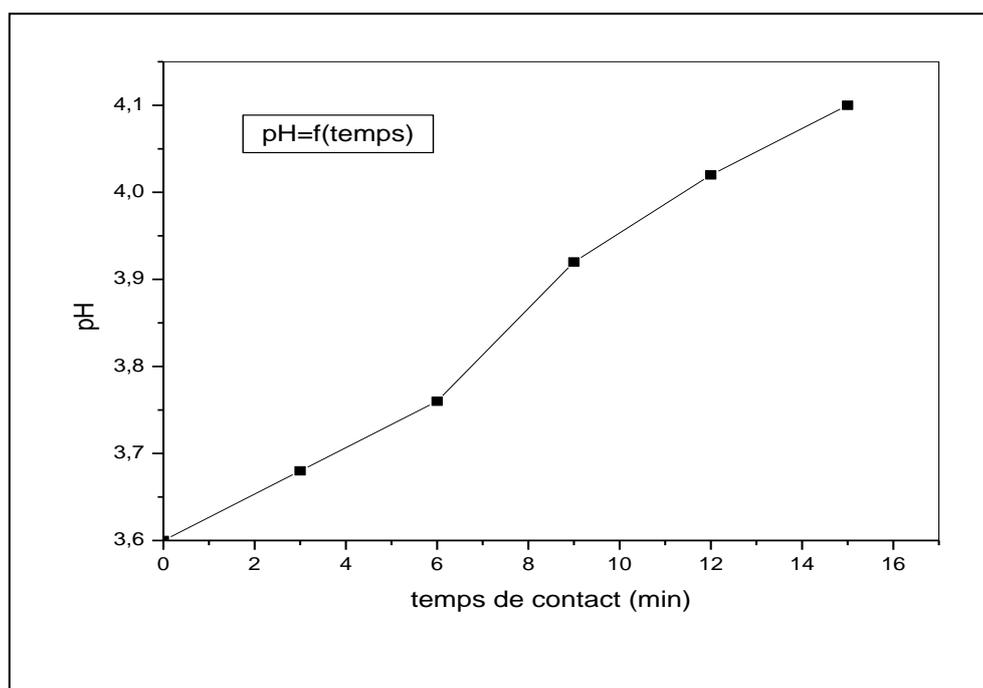


Figure VI-9 : Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif sur l'élimination du HCl PH= f (temps de contact)

VI-9-2-Effet du matériau composite sur l'élimination du méthyle orange

Les expériences de décoloration en présence du matériau composite ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

Préparation de solution de (méthyle orange/eau) par addition de quelques gouttes de méthyle orange dans 2 litres d'eau distillée, d'absorbance $A=0,824$. La solution traverse le dispositif ainsi que la cartouche munie d'une couche de matériau composite. Au sortie de l'appareil la solution décolorée sera analysée par spectroscopie UV visible. Le tableau suivant donne l'absorbance en fonction du temps.

Tableau VI-13 : Absorbances et temps de contact pour la décoloration par le matériau composite

| V récupéré | V échantillon 1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| Absorbance(A) | 0,555 | 0,340 | 0,331 | 0,331 | 0,385 |

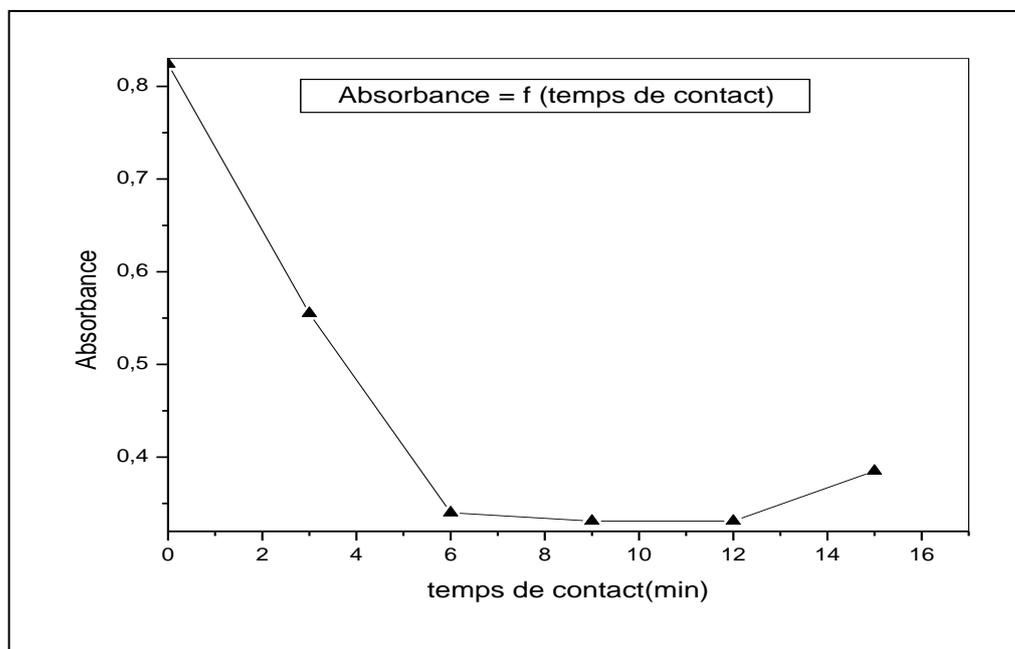


Figure VI-10 : Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif sur la décoloration
Absorbance= f (temps de contact)

VI-10-Effet du matériau composite combiné avec le charbon ou la résine Amberlite

Pour mettre en évidence l'efficacité du matériau composite combiné on remplit la cartouche couverte de matériau polystyrène- charbon une fois par le charbon et une autre fois par la résine Amberlite MB150 et on refait les essais d'élimination des polluants acide et colorant avec les mêmes protocoles déjà cités.

VI-10-1-Matériau composite /Résine Amberlite

Les résultats des essais sont donnés par le (Tableau VI-14) et la (Figure VI-11)

Tableau VI-14 : Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif + la résine Amberlite MB150 (p H et temps)

| V récupéré | V échantillon 1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| PH | 7,13 | 7,06 | 7,00 | 6,88 | 6,73 |

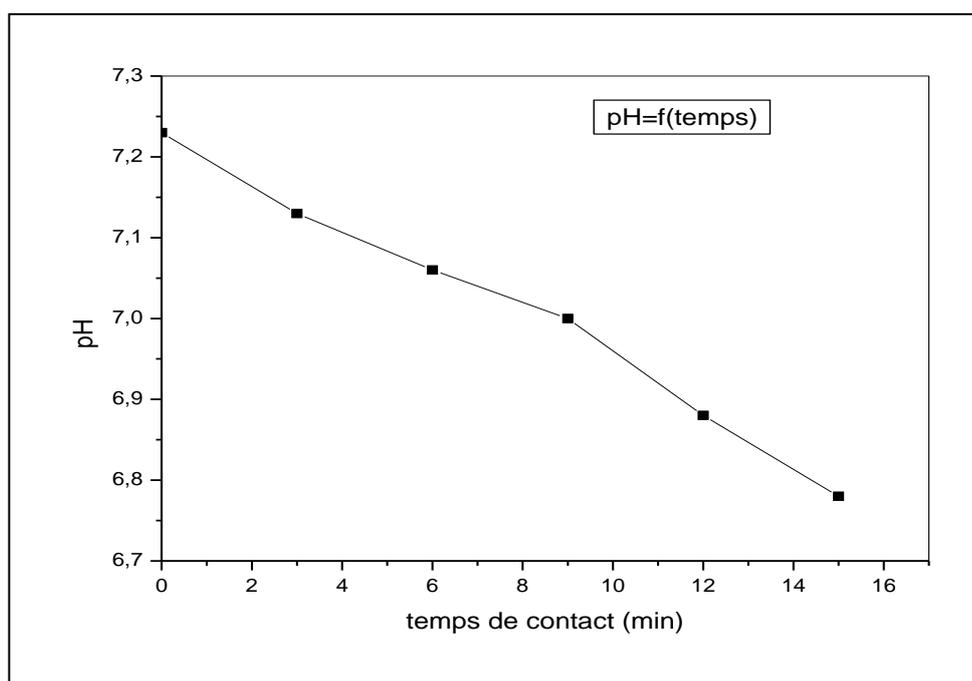


Figure VI-11 : Effet du matériau composite polystyrène- charbon actif +la résine Amberlite
PH= f (temps de contact)

VI-10-2-Matériau composite /charbon actif

VI-10-2-1-Matériau composite /charbon actif et élimination de HCl)

Les résultats des essais sont donnés par le (Tableau VI-15) et la (Figure VI-12)

Tableau VI-15 : effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +charbon actif sur l'élimination de HCl (pH et temps)

| V récupéré | V échantillon1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| PH | 3,74 | 4,88 | 5,94 | 7,14 | 7,33 |

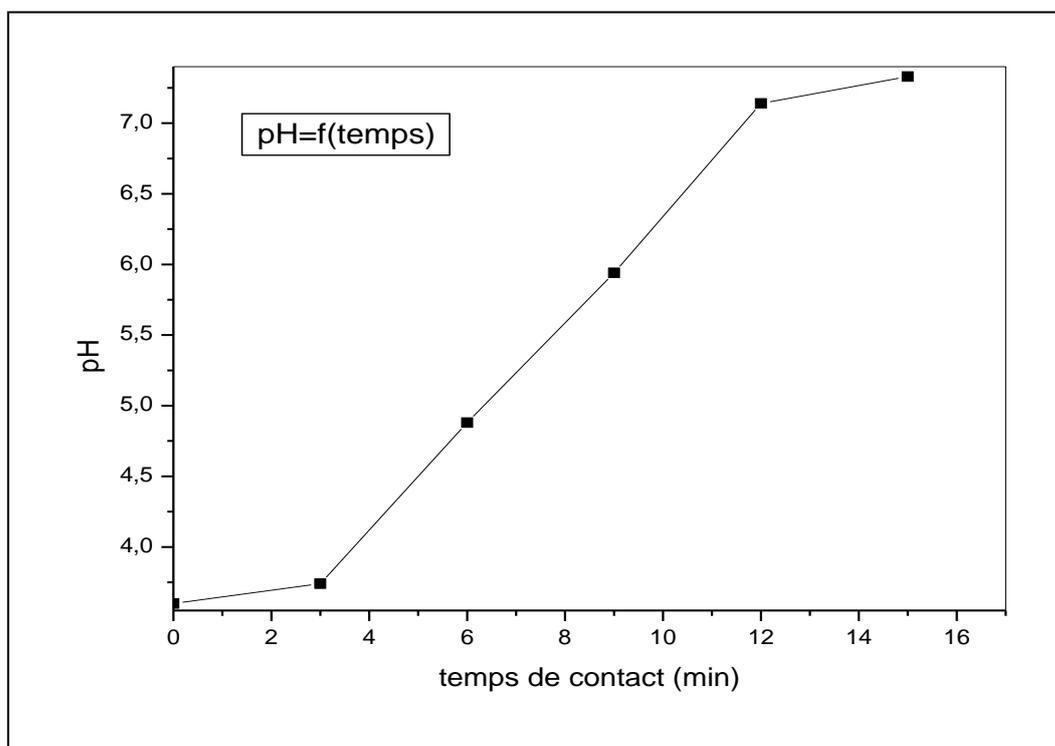


Figure VI-12 : Effet du matériau composite

Polystyrène-charbon actif +charbon actif sur l'élimination de HCl PH= f (temps de contact)

VI-10-2-2-Matériau composite /charbon actif et élimination du colorant MO

Les résultats des essais se présentent comme suit (Tableau VI-16) et la (Figure VI-13)

Partie Expérimentale

Tableau VI-16 : Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +charbon actif sur la décoloration (Absorbance et temps)

| V récupéré | V échantillon1 | V échantillon 2 | V échantillon 3 | V échantillon 4 | V échantillon 5 |
|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temps (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| Absorbance(A) | 0,663 | 0,567 | 0,582 | 0,475 | 0,609 |

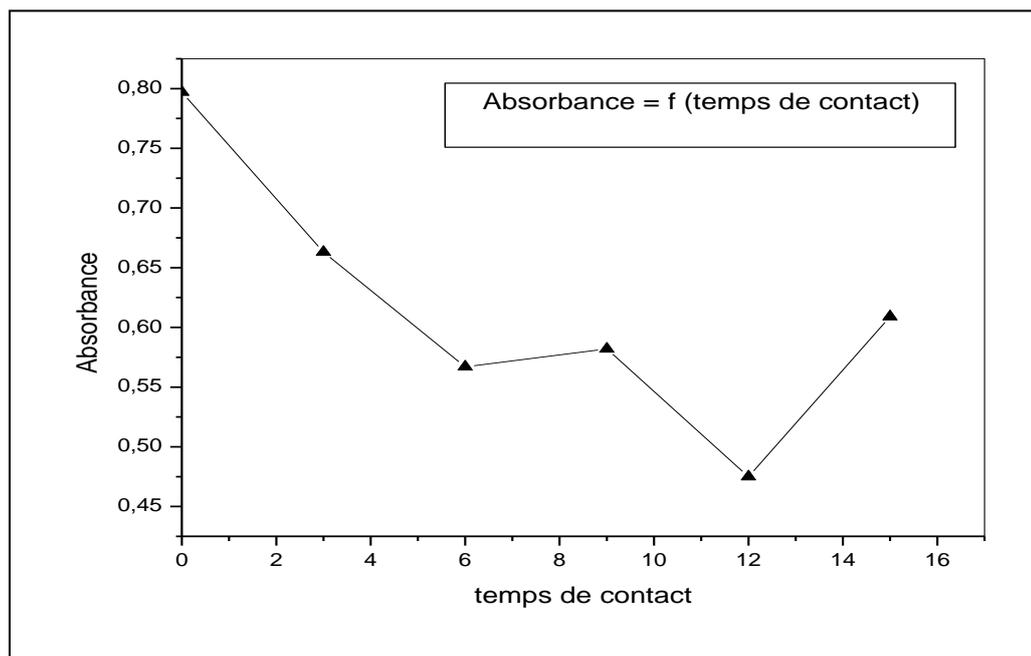


Figure VI-13: Effet du matériau composite polystyrène-charbon actif +charbon actif sur la décoloration Absorbance =f(temps de contact)

Références bibliographiques

- [1] C. Lyon, Technoscope, Fabrication d'eau de process Eaux pures et ultra pures à chaque usage sa pureté Revue-ein *L'eau, L'industrie, les nuisances* N° 315 pp 41- 46, (2009)
- [2] T. V. Arden, F. De Dardel, Opérations Chimiques Unitaires, Echanges d'ions, Extraits des cahiers techniques de l'ingénieur, Vol 2, pp 860-862, 2861, (2015)
- [3] Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie", Ed Bayer, *Lewatit*, n°10, p 20, (1992)
- [4] Agence Nationale pour le Récupération et l'Élimination des Déchets, Les déchets des industries du traitement de surface, (1988)
- [5] Control and treatment technology for the metal finishing industry, Ion exchange, Summary report, *EPA 625/8-81-007*, p 46, (1981)
- [6] Ch. Oehme, Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie, Ed "Oberfläche-Surface", *Lewatit*, n°6, p18, (1971)
- [7] بهجت فلازي. عبد المالك صباهي . تحضير المبادلات الشاردية الانيونية والمختلطة من النفاية المطاطية مجلة جامعية دمشق للعلوم الأساسية المجلد 17 العدد 1 (2001)
- [8] J. Rodier, l'analyse de l'eau, 6 éditions, Ed. Dunod technique p 1061, Paris, (1978)
- [9] M. Yusuf, M. Shabbir & F. Mohammad, *Nat. Prod., Bio prospect.*, 7-123, (2017)
- [10] B. S. Padhi, Int., *J. Environ. Sci* ,3.3 940, (2012)
- [11] S. Mondal, M. K. Purkait& S. De, *Advances in Dye Removal Technologies*, (2017)
- [12] K. Sharma, A. K. Dalai & R. K. Vyas, *Rev. Chem Eng*,34(1), 107-134, (2017)

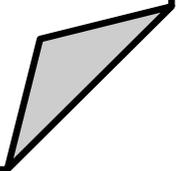
[13] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy, Academic Press, (1975).

[14] W. W, choi and K.Y. chem, *Eviron. Sci.Technol* 13, 189, (1979)

[15] M. V. Altinier, Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de tournemire : inter-comparaison des méthode de mesure et relations avec les paramètres pétro physique, Thèse de docteur en sciences Université Paris XI Orsay Paris sud, (2006)

[16] B. jamart, J. Bodiguel, N. Brosse, Chimie organique, 17^e édition, Dunod, Paris, (2004)

Résultats et Discussion



VII- Résultats et discussion

VII-1- Résultats de l'échange ionique

La variation de la normalité lors de l'échange ionique est donnée par la (**Figure VII-1**) et le (**Tableau VII-1**)

Tableau VII-1 : Valeurs des normalités $N_{(H^+)}$ en fonction des volumes des effluents

| | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| V sortant de la colonne | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| $N_{(H^+)}$ | 0,057 | 0,084 | 0,084 | 0,084 | 0,085 | 0,084 | 0,081 | 0,080 |

| | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 0,063 | 0,055 | 0,051 | 0,030 | 0,026 | 0,018 | 0,016 | 0,011 | 0,009 |

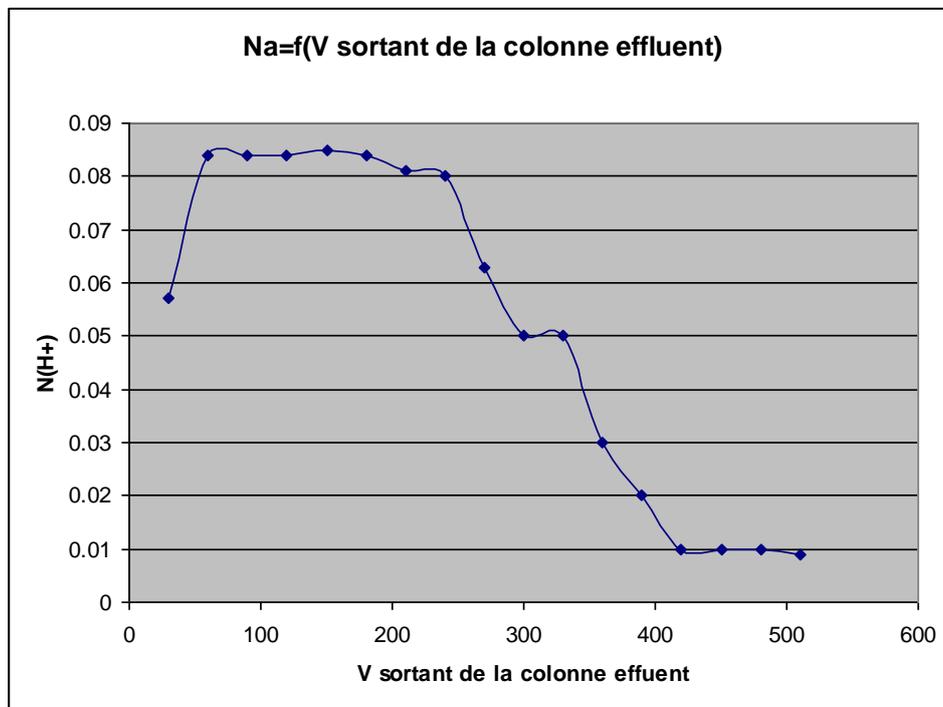


Figure VII-1: Variation de la normalité en fonction du volume sortant

VII-1-1-Interprétation

On remarque au début une augmentation, la résine se charge progressivement d'ion Na^+ (provenant de la solution de $NaCl$) jusqu'au saturation suivit d'un régime stationnaire de concentration c'est l'échange ionique entre la résine et la solution dans la troisième partie on remarque que la courbe est descendante le liquide qui s'écoule de la colonne ne contient que des ions H^+ l'échange démuni peu à peu vers la fin la courbe se stabilise (partie horizontal) l'échange ionique est terminé.

VII-2-Caractérisation du polystyrène sulfoné

Pour la caractérisation de l'échangeur polystyrène sulfoné on a utilisé la solubilité, le point de fusion, la spectroscopie IR, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse élémentaire.

VII-2-1-Test de solubilité et point de fusion

Tableau VII-2 : Solubilité et point de fusion du polystyrène et polystyrène sulfoné

| PRODUIT | SOLUBILITE | POINT DE FUSION |
|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| POLYSTYRENE | Benzène Toluène | 265°C |
| POLYSTYRENE SULFONE (PSS) | Insoluble | Ne font pas même à T>305°C |

VII-2-2- Analyse spectroscopique infrarouge

VII-2-2-1- Caractérisation du polystyrène par I.R

Tableau VII-3 : Bande d'absorption et type de vibration du polystyrène

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Type de vibration (les attributions) |
|-----------------------------------|--|
| 763,3 | Vibration de déformation hors du plan de la liaison C=C du squelette du noyau aromatique monosubstitué |
| 1450 | Vibration de déformation asymétrique de la liaison -CH ₂ - aliphatique |
| 1492,8-1670,2 | Vibration de valence de la liaison -C=C- du noyau aromatique |
| 2850,6 | Vibration de valence asymétrique de la liaison -CH ₂ -aliphatique |
| 3028 | Vibration de valence de la liaison=C-H du noyau aromatique |

VII-2-2-2- Caractérisation du (PSS) par I.R

On remarque l'existence des pics correspondant au polystyrène avec léger déplacement en plus on a les pics suivants :

Résultats et Discussion

Tableau VII-4 : Bande d'absorption et type de vibration du polystyrène sulfoné

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Type de vibration |
|-----------------------------------|--|
| 613,3 | Vibration du C-S stretching |
| 1018,3 | Vibration du groupe S(=O) ₂ symétriques |
| 1396 | Vibration du groupe S(=O) ₂ asymétrique |

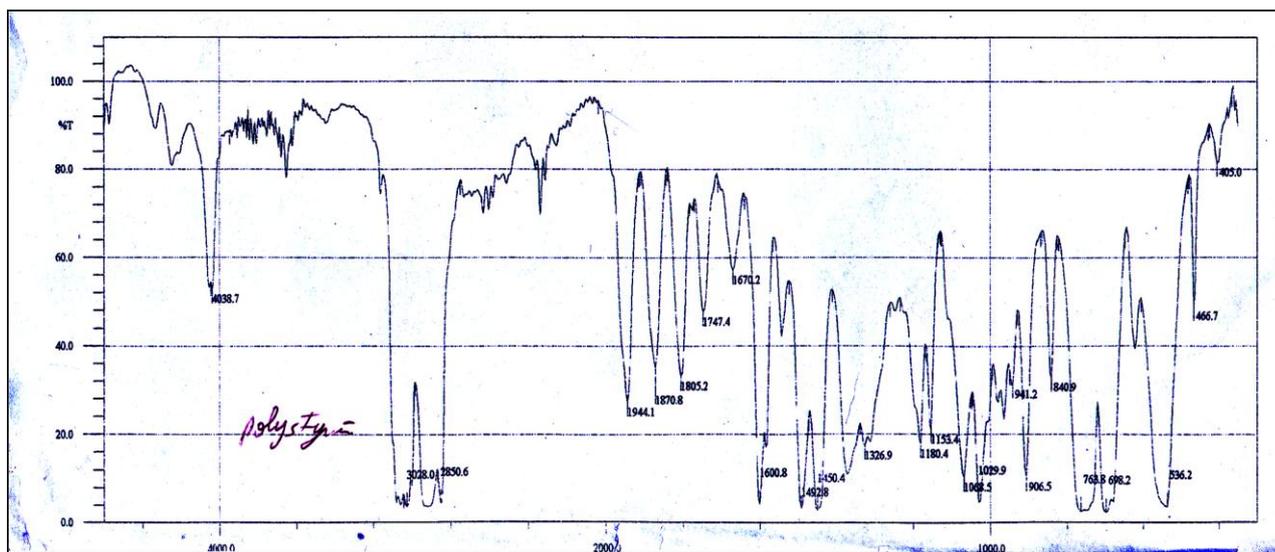


Figure VII-2 : Spectre infra rouge du polystyrène

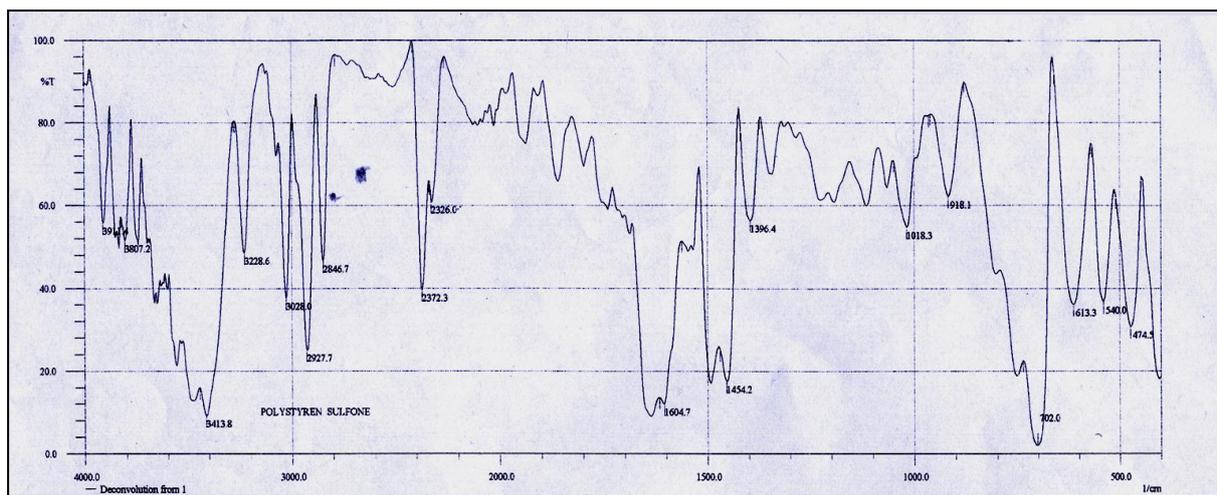


Figure VII-3 : Spectre infra rouge du polystyrène sulfoné

VII-2-3- Analyse thermique du (PSS)

Pour l'analyse thermique 2,5 mg d'échantillon est mis dans une cellule en platine sous atmosphère de nitrogène et une température variante de 25°C jusqu'à 800° C à une vitesse de 10°C/minute d'après la courbe donnée si dessous on remarque :

-25° C - 180°C on observe une première perte de poids de 0,017 mg (0,669 %) perte d'eau moléculaire libre et adsorbée à la surface.

-250°C- 420°C une deuxième perte de poids importante de 1,816 mg (70,99 %) décomposition et destruction de la structure de l'échangeur cationique (PSS) associé à un pic endothermique vers 392,75.

-520°C-600°C une perte de masse de 0,154 mg (6,024%) changement de structure la réaction est endothermique petit pic à 525,54.

-A partir de 600°C le polymère est détruit et il reste tel qu'il est la perte total de poids : 2,009 mg (78,508 %)

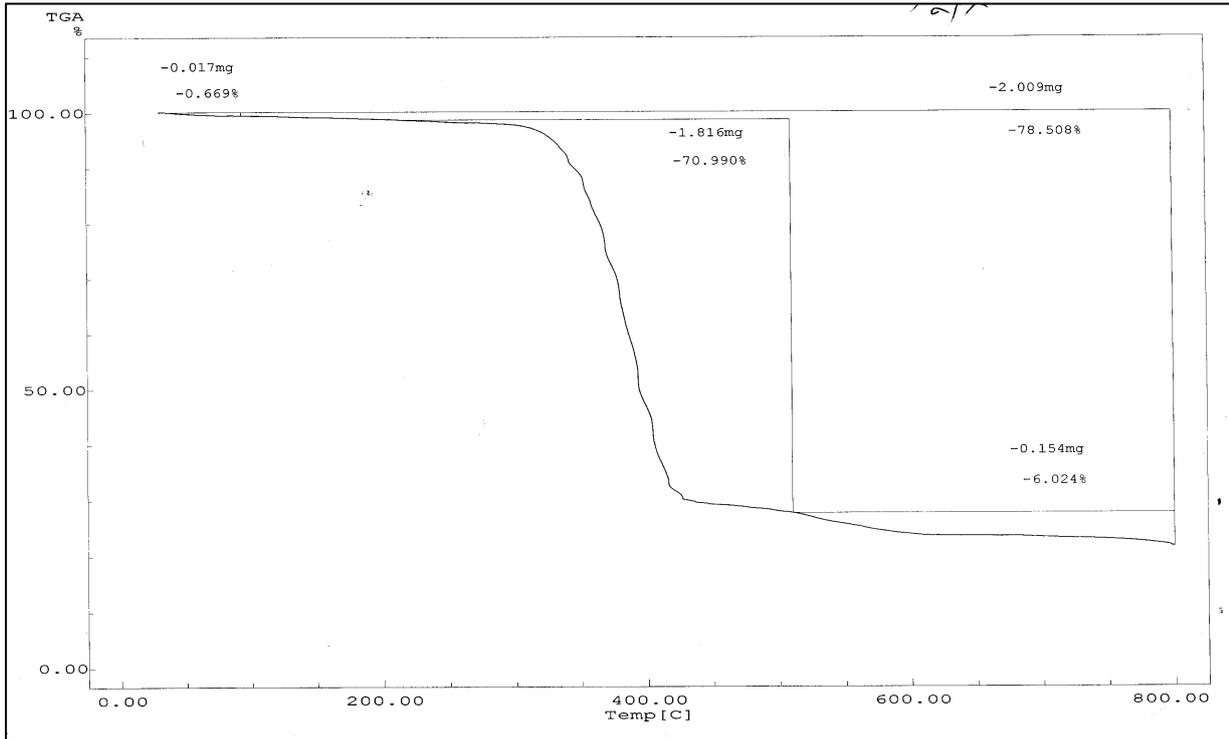


Figure VII-4 : Spectre ATG du PSS à differentes temperatures

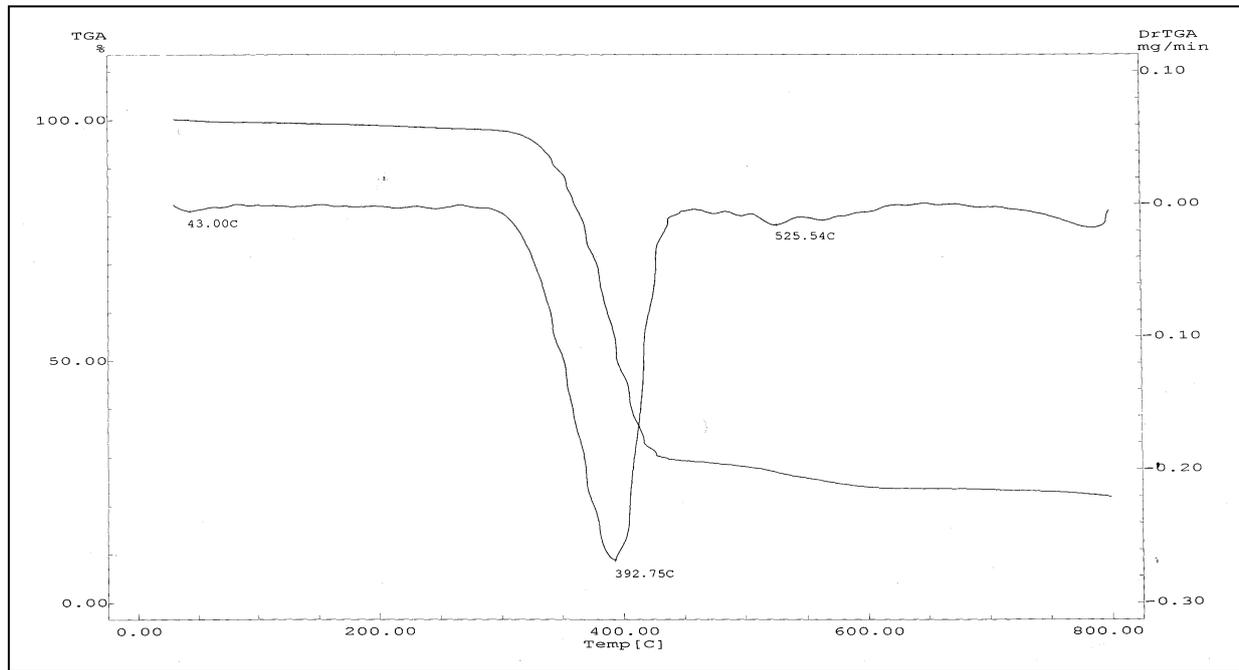


Figure VI-5 : Analyse thertmogravimetrique du PSS sous temperature (0°à 800°)

VII-2-4- Analyse élémentaire du (PSS)

L'analyse élémentaire donne le pourcentage des éléments C, H, N, O, S constituant le composé à analyser, les résultats de l'analyse du PSS sont donnés dans le (Tableau VII-5).

Tableau VII-5 : Pourcentage des éléments dans le PSS

| L'élément | Carbone C | Hydrogène H | Soufre S |
|----------------------------|-----------|-------------|----------|
| % des éléments dans le PSS | 69,04 | 3,78 | 3,21 |

VII-3- Analyse spectrale du matériau composite charbon actif/polystyrène

Notre matériau était analysé par IR voir (Figure VII- 6). On remarque les bandes suivantes :

- Une bande à $3417,6 \text{ cm}^{-1}$ attribué à la liaison O-H de l'eau adsorbée physiquement.
- Une bande à $1388,7 \text{ cm}^{-1}$ due à la vibration du C-O.

On distingue une bande à $1049,2 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande qui est caractéristique du polystyrène elle est due au squelette aromatique.

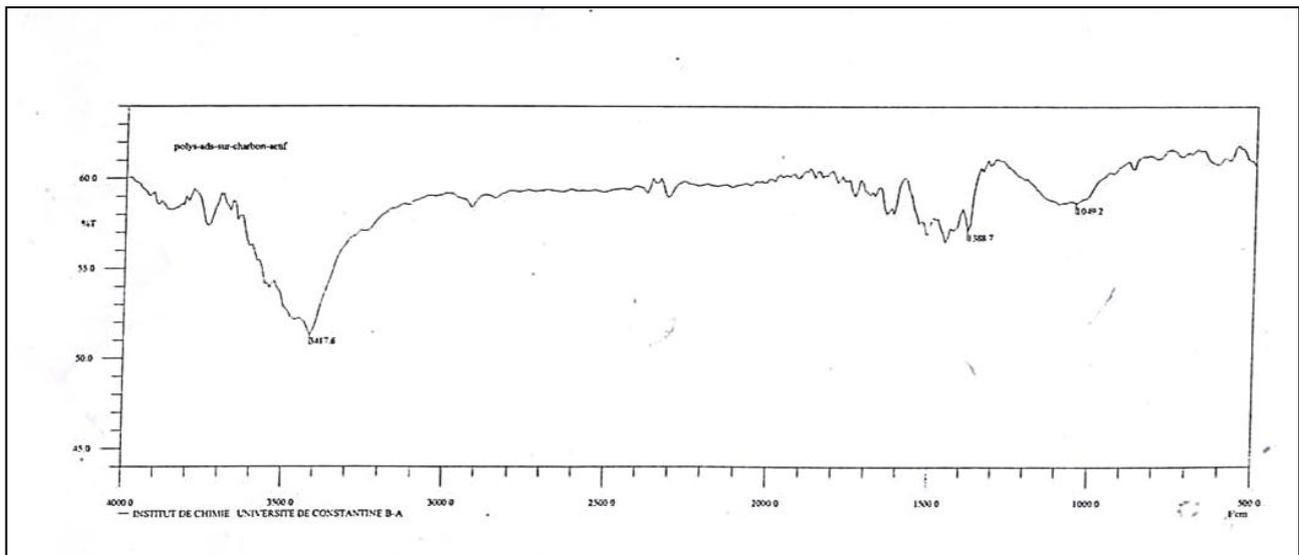


Figure VII- 6 : Spectre IR du Matériau Composite polystyrène - charbon

VII-4-Etude comparative entre le matériau composite et le charbon actif au niveau de la décoloration et l'élimination d'acide

De façon à vérifier que lors de la synthèse du matériau composite polystyrène - charbon la capacité d'adsorption du charbon est conservée avec amélioration du taux d'adsorption et de dépollution, par les propriétés du polymère, nous comparons l'adsorption

De méthyle orange et l'acide chlorhydrique par le matériau composite avec celles obtenues avec du charbon actif.

VII-4-1- Elimination de l'acide HCl par le charbon/ par le matériau composite

La courbe du pH en fonction du temps **Figure VI-7** due à l'adsorption d'acide par le charbon peut être décomposée en trois phases : une augmentation du pH très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour enfin atteindre la diminution du pH à partir du $t = 9$ min. Donc la première étape d'adsorption de HCl sur des sites facilement accessibles, suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et une saturation complète du charbon actif.

Alors que dans la **Figure VI-10** on a la variation du pH lors d'adsorption de HCl par le matériau composite on remarque une augmentation du pH sans diminution en fonction du temps ce qui montre que la combinaison entre les propriétés d'adsorption du charbon actif et du polystyrène favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption du HCl sur le matériau composite charbon actif-polystyrène. L'efficacité de notre matériau composite pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère.

Le Tableau VII-6 ci-dessous présente une comparaison analytique d'adsorption du HCl entre le charbon actif et le matériau composite qui surgit le rôle de la combinaison des propriétés du polystyrène avec la grande surface spécifique du charbon actif.

La Figure VII-7 représente la comparaison entre le charbon actif **Figure VI-7** et le matériau composite **Figure VI-10** vis-à-vis de l'élimination de l'acide. On a remarqué qu'il y a une instabilisation d'augmentation du pH pour le charbon, en outre l'augmentation est stable pour le matériau composite.

En Conclusion l'adsorption est une méthode efficace pour la réduction de la concentration d'acide dans l'eau. Le rendement de la capacité reste particulièrement lié au pH, à la concentration initiale en acide, au type et au nombre de sites actifs aux propriétés de la surface de l'adsorbant et à la composition de la solution.

Tableau VII-6 : Comparaison entre le charbon actif et le matériau composite au niveau du pH

| | | Charbon actif | Matériau composite charbon actif/polystyrène |
|-----------|----------|---------------|--|
| pH | t=0 min | 3,62 | 3,60 |
| | t=3 min | 3,84 | 3,68 |
| | t=6 min | 5,13 | 3,7 |
| | t=9 min | 5,70 | 3,92 |
| | t=12 min | 5,29 | 4,02 |
| | t=15 min | 4,70 | 4,10 |

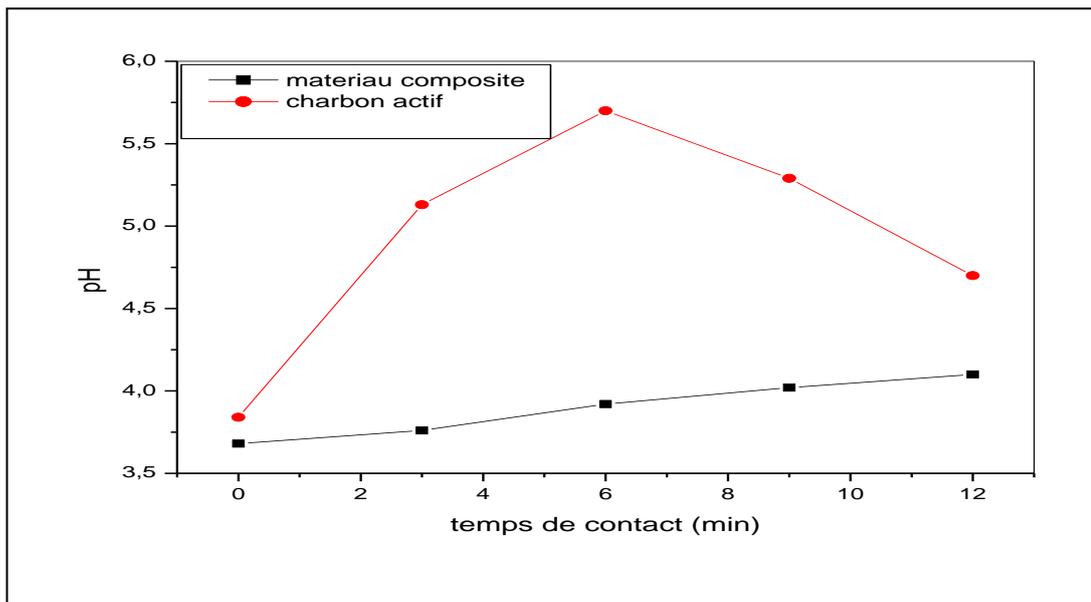


Figure VII-7 : Comparaison entre l'adsorption du matériau composite et le charbon actif au niveau du pH

VII-4-2- Elimination du méthyle orange par le charbon/ par le matériau composite

Le **Tableau VII-7** présente la variation de l'absorbance de la solution colorée en fonction de différents temps de contact.

Résultats et Discussion

Donc qu'il y a une adsorption de méthyle orange sur le charbon actif et sur le matériau composite jusqu'à $t = 12$ min. Au-delà de ce temps on arrive à un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et une saturation complète du charbon actif **Figure VI-8**

Par ailleurs **la Figure VI-11** qui présente une diminution considérable de l'absorbance avec l'augmentation du temps, dans l'intervalle 0-6 min nous avons remarqué qu'il y a une chute de l'absorbance et une grande vitesse d'adsorption ce qui montre qu'il y a une grande affinité des molécules de méthyle orange vers les sites actifs de ce matériau composite, l'équilibre d'adsorption commence à $t = 9$ min. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption de méthyle orange sur des sites facilement accessibles (0-6 min), suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles

(6-12 min) avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et une saturation complète du matériau composite. D'après **la Figure VII-8** on peut en déduire que le matériau composite charbon actif-polystyrène adsorbe une quantité du méthyle orange beaucoup plus importante que le charbon actif cela est dû à l'augmentation des propriétés d'adsorption de l'adsorbant et le polymère lors de la synthèse ces résultats sont illustrés dans le **Tableau VII-7**.

Tableau VII-7 : Comparaison entre le charbon actif et le matériau composite
au niveau d'absorbance

| | | Charbon actif | Matériau composite charbon actif/polystyrène |
|------------|----------|---------------|--|
| Absorbance | t=0 min | 0,78 | 0,824 |
| | t=3 min | 0,761 | 0,555 |
| | t=6 min | 0,734 | 0,340 |
| | t=9 min | 0,690 | 0,331 |
| | t=12 min | 0,681 | 0,331 |
| | t=15 min | 0,716 | 0,385 |

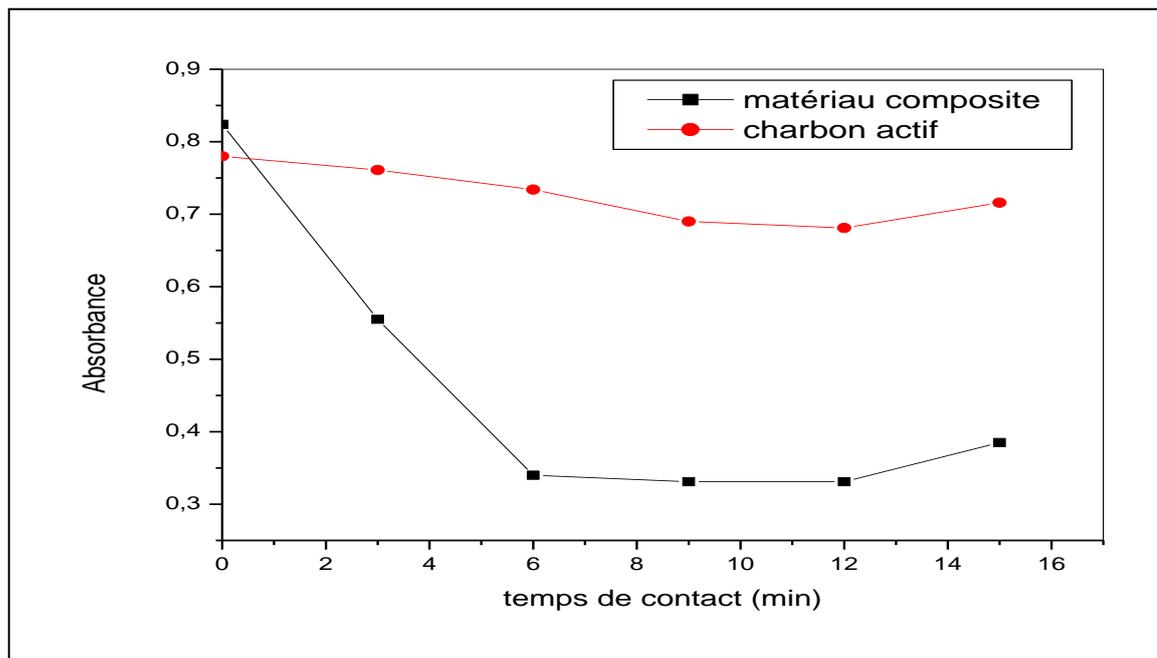


Figure VII-8 : Comparaison entre l'adsorption du matériau composite et le charbon actif au niveau d'absorbance

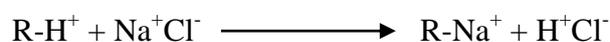
D'après l'étude comparative on constate que notre matériau composite adsorbe une quantité du méthyle orange beaucoup plus importante que le charbon actif (on arrive à une absorbance 0,385 pour le matériau composite et 0,716 dans le cas du charbon).

Cela est dû à l'augmentation des propriétés d'adsorption de l'adsorbant et le polymère lors de la synthèse du matériau composite polystyrène - charbon. Ces résultats sont illustrés dans la **Figure VII-8**.

VII-5- Effet de la résine sur l'échange ionique

Le **Tableau VI-11** présente la variation du pH de la solution NaCl en fonction du temps de contact lorsque les ions Na^+ traversent la résine Amberlite MB150 ils sont échangés par les ions H^+ de la résine. Donc la variation du pH montre qu'il y a un échange ionique.

La **Figure VI-9** surgit que notre résine Amberlite MB150 se trouve sous la forme H^+ c'est-à-dire que tous les sites échangeables sont initialement occupés par les ions H^+ ce qui vérifie la diminution de pH. L'échange cationique se fait selon la réaction suivante :



VII-6-Discussion des résultats

D'après les résultats obtenus pour l'élimination des polluants par le charbon actif vis-à-vis au matériau composite et les tests de caractérisation du polystyrène sulfoné comparativement au polystyrène on peut dire que :

-La réaction de sulfonation nous a permis de transformer le polystyrène en polystyrène sulfoné.

-Vue la solubilité, le point de fusion, et le changement de couleur du blanc pour le PS vers une couleur brunâtre pour le PSS on confirme le changement des propriétés physico chimiques.

-D'après la spectroscopie IR du PSS comparativement au PS on remarque un déplacement des pics avec apparition des pics vers $1018,3\text{cm}^{-1}$ et 1396cm^{-1} due aux vibrations du groupement SO_2 et aussi à $613,3\text{cm}^{-1}$ attribué à la vibration du groupement C-S.

-Ces nouvelles bandes inexistantes sur le spectre du polystyrène confirme l'introduction de la liaison SO_3H dans la structure.

-Les spectres IR avant et après sulfonation prouve que notre polystyrène sulfoné est modifié à travers le processus proposé.

-L'analyse élémentaire confirme l'existence du soufre dans le matériau synthétisé à partir du polystyrène.

-L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la température $T=600^\circ\text{C}$ à laquelle se produit le changement d'état du PSS.

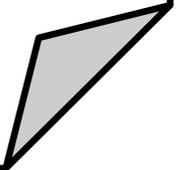
-Le PSS est dégradé à température supérieure à celle du PS.

-D'après la variation du pH on remarque une instabilité d'adsorption d'acide par le charbon avec saturation par contre pour le matériau composite l'adsorption est favorisée.

-Vue la chute de l'absorbance de 0,824 à 0,331 pour le matériau comparativement au charbon on arrive à 0,681 donc une plus grande vitesse d'adsorption ce qui montre qu'il y a une bonne affinité des molécules de méthyle orange vers les sites actifs de ce matériau composite.

-L'élimination des polluants acide et colorant par notre matériau composite est importante comparativement au charbon.

***Conclusion
Générale
Et
Perspectives***



CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'essentiel de ce travail peut se résumer dans les points suivants :

La préparation d'un échangeur d'ion par réaction de sulfonation d'un polymère le polystyrène PS donnant le polystyrène sulfoné PSS. D'après les résultats des analyses IR, ATG, Analyse élémentaire ainsi que le point de fusion et les tests de solubilités on constate que les propriétés des deux polymères sont tout à fait différentes donc des modifications chimiques au niveau des chaînes de polystyrène sulfonées peuvent permettre d'en améliorer la stabilité du polymère lui donner la propriété d'échangeur ionique, le rendre plus soluble dans l'eau et plus résistant à l'augmentation de la température

En conclusion la sulfonation du polystyrène offre des propriétés chimiques et mécaniques très importante au polymère.

La synthèse d'un matériau composite à base de charbon actif (renfort) et d'un polymère polystyrène (matrice) notre matériau était adsorbée sur une cartouche de type WWP 105 M (5 Micron) en polypropylène pour augmenter la résistance à la rupture, modifier les propriétés mécanique et thermique et améliorer la capacité d'adsorption et de décoloration.

L'étude en particulier de l'influence de notre matériau sur l'augmentation du taux d'élimination d'un acide et la décoloration d'une solution de méthyl orange qui joue le rôle de polluant a retenu notre attention.

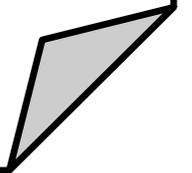
-Amélioration des propriétés du matériau issu du mélange charbon-polymère et l'impact sur le phénomène d'adsorption.

-Le rendement du taux de rétention des produits adsorbés reste particulièrement lié au pH, à la concentration initiale en polluants (acide et/ou colorant), au type et au nombre de sites actifs ainsi qu'aux propriétés de la surface de l'adsorbant.

Perspectives

La mise en application de la station miniaturisée mobile pour rendre le cout des traitements des eaux moins couteuse que par les stations d'épurations géantes, et à la portée de toutes les communes.

Résumés



ملخص:

تقدم هذه الدراسة جانبا بيئيا مزدوجا، تهمين مادة مركبة وتطبيق جهاز لتنقية المياه الملوثة. خلال هذا العمل، تم إجراء سلسلة من التجارب لإعداد المبادل الشاردي المحتوي على سلفونات البولسترين وأيضا المواد المركبة القائمة على أساس مادة مازة الكربون المنشط (التعزيز) والبوليمر البولسترين (مصفوفة). الكل محمل على خرطوشة، وكذلك اختبارات لتطبيق المحطة المصغرة لإزالة ملوثين حامض وصبغة. من أجل توصيف موادنا، استخدمنا أساليب مختلفة للتوصيف: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، التحليل العنصري، التحليل الحراري والتحليل بواسطة الأشعة الطيفية للأشعة فوق البنفسجية المرئية.

كلمات مفتاحية:

المواد المركبة، البوليسترين، الفحم، بولي بروبيلين، برتقال الميثيل، سولفونيك، مياه عادمة

Résumé :

Cette étude présente un double aspect environnemental, la valorisation d'un matériau composite et la mise en application d'un dispositif d'épuration des eaux pollués.

Au cours de ce travail une série d'expériences a été faite pour préparer la résine échangeuse d'ion polystyrène sulfoné et le matériau composite à base d'une phase adsorbante (renfort) charbon actif et d'un polymère (matrice) polystyrène le tous et porté par une cartouche, ainsi que les essais d'application de notre station miniaturisée mobile pour l'élimination de deux polluants un acide et un colorant.

Pour la caractérisation de nos matériaux on a utilisé différentes méthodes de caractérisation Spectroscopie infra rouge, Analyse élémentaire, Analyse thermogravimétrique et Analyse par spectrophotométrie UV visible.

Mots-clés :

Matériau Composite, Polystyrène, Charbon, Polypropylène, Méthyle Orange, Sulfonation, eau usée.

ABSTRACT:

The aim of our study was a double environmental aspect, the valorization of a composite material and the implementation of a device for purifying polluted water.

a series of experiments was made to prepare the sulfonated polystyrene ion exchange resin and the composite material based on an adsorbent phase (reinforcement) activated carbon and a polymer (matrix) polystyrene all and carried by a cartridge, as well as the tests of our mobile miniaturized station for the removal of two pollutants an acid and a dye.

For the characterization of our materials, different methods of characterization were used: infrared spectroscopy, elemental analysis, thermogravimetric analysis and analysis by visible UV spectrophotometry.

Keywords:

Composite Material, Polystyrene, Coal, Polypropylene, Methyl Orange, Sulphonation, Wastewater.