

Table des matières

Résumé/Abstract	x
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xvi
Liste des abréviations	xviii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5

Chapitre I. Rappels bibliographiques

I.1 Introduction.....	8
I.2 Les hydrogels	8
I.3 Méthodes de synthèse des hydrogels.....	9
I.3.1 Synthèse des hydrogels par réticulation chimique	9
I.3.1.1 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire	9
I.3.1.2 Réticulation chimique par des réactions enzymatiques	12
I.3.1.3 Réticulation chimique par réaction des groupements fonctionnels	13
I.3.1.3.1 Réticulation par réaction de polycondensation	13
I.3.1.3.2 Réticulation chimique par les aldéhydes.....	14
I.3.2 Synthèse des hydrogels par réticulation physique.....	15
I.3.2.1 Hydrogels formés par des liaisons hydrogènes	15
I.3.2.2 Hydrogels formés par des interactions de Van der Waals	16
I.3.2.3 Hydrogels formés par interactions hydrophobes.....	17
I.3.2.4 Hydrogels formés par des liaisons ioniques.....	18
I.4 Classification des hydrogels	19
I.5 Hydrogels intelligents.....	20
I.5.1 Hydrogels sensibles au pH.....	21
I.5.2 Hydrogels sensibles à la température	26
I.5.3 Hydrogels sensibles au glucose.....	28
I.5.4 Hydrogels sensibles à un antigène.....	30
I.6 Application des hydrogels	30
I.7 Adsorbants à base de polymères	31
I.8 Métaux lourds comme source de pollution des eaux	32

I.8.1 Introduction.....	32
I.8.2 Eléments traces métalliques (métaux lourds)	33
I.8.3 Les principaux métaux étudiés.....	33
I.8.3.1 Le cuivre	34
I.8.3.2 Le zinc.....	35
I.9 Procédés de traitement des effluents industriels	37
1.9.1 Adsorption.....	38
1.9.1.1 Adsorption physique ou Physisorption	38
1.9.1.2 Adsorption chimique ou Chimisorption.....	38
1.9.1.3 Applications.....	38
1.9.1.4 Facteur influençant l'adsorption.....	39
1.9.1.5 Modélisation des données expérimentales	39
1.10 Conclusion	40
Références bibliographiques.....	41

**Chapitre II. Synthèse et caractérisation des hydrogels de
poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)**

II.1 Introduction	54
II.2 Préparation des hydrogels	54
II.3 Caractérisation des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique).....	55
II.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR.....	55
II.3.2 Analyse thermique des hydrogels par ATG	57
II.3.3 Analyse de la Morphologie des hydrogels par MEB	59
II.4 Conclusion.....	60
Références bibliographiques.....	62

**Chapitre III. Etude de gonflement des hydrogels de
poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)**

III.1 Introduction	65
III.2 Théorie de gonflement	65
III.3 Facteurs influant le gonflement des hydrogels.....	66
III.4 Etude des propriétés de gonflement des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)	67

III.4.1 Taux de gonflement en poids des hydrogels	67
III.4.2 Effet du pH sur le gonflement des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)	70
III.5 Cinétique de gonflement des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)..	72
III.5.1 Cinétique de pseudo premier ordre.....	72
III.5.2 Cinétique de second ordre.....	75
III.5.3 Cinétique de pseudo second ordre	78
III.6 Conclusion.....	82
Références bibliographiques	83

Chapitre IV. Adsorption des ions métalliques par les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)

IV.1 Introduction.....	88
IV. 2 Etude de l'adsorption des métaux par les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)	88
IV. 2.1 Capacité d'adsorption	88
IV. 2.2 Etude de l'effet de différents paramètres sur l'adsorption des métaux	89
IV. 2.2.1 Effet du pH.....	89
IV. 2.2.2 Effet du temps du contact.....	89
IV. 2.2.3 Effet de la concentration initiale.....	90
IV. 2.2.4 Effet de la composition d'hydrogel	90
IV.3 Résultats et discussions.....	90
IV.3.1 Elimination du cuivre par les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)	90
IV.3.1.1 Effet du pH.....	90
IV.3.1.2 Effet du temps de contact.....	91
IV.3.1.3 Effet de la composition d'hydrogel	92
IV.3.1.4 Effet de la concentration initiale du cuivre	93
IV.3.2 Elimination du zinc par les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) .	94
IV.3.2.1 Effet du pH.....	94
IV.3.2.2 Effet du temps de contact.....	96
IV.3.2.3 Effet de la composition d'hydrogel	96
IV.3.2.4 Effet de la concentration initiale du zinc	97

IV.4 Morphologie des hydrogels après rétention des métaux	99
IV.5 Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	100
IV.5.1 Modèle de pseudo premier ordre.....	100
IV.5.2 Modèle de pseudo second ordre	101
IV.6 Résultats et discussions.....	102
IV.6.1 Cinétique d'adsorption du cuivre	102
IV.6.1.1 Modèle de pseudo premier ordre du cuivre.....	102
IV.6.1.2 Modèle de pseudo second ordre du cuivre.....	103
IV.6.2 Cinétique d'adsorption du zinc.....	107
IV.6.2.1 Modèle de pseudo premier ordre du zinc	107
IV.6.2.2 Modèle de pseudo second ordre du zinc	108
IV.7 Conclusion	109
Références bibliographiques.....	110

Chapitre V. Modélisation des isothermes d'adsorption et étude de désorption des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)

V.1 Introduction	115
V.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	115
V.2.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir	115
V.2.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	116
V.3 Méthode.....	117
V.4 Résultats et discussions	117
V.4.1 Isothermes d'adsorption du cuivre.....	117
V. 4.1.1 Isotherme de Langmuir du cuivre	117
V.4.1.2 Isotherme de Freundlich du cuivre	118
V.4.2 Isothermes d'adsorption du zinc	120
V.4.2.1 Isotherme de Langmuir du zinc	120
V.4.2.2 Isotherme de Freundlich du zinc.....	121
V.5. Etude comparative des isothermes d'adsorption	122
V.6 Comparaison des capacités d'adsorption de quelques adsorbants.....	122
V.7 Etude de désorption des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique).....	124
V.8 Conclusion.....	125
Références bibliographiques.....	127

Conclusion Générale et Perspectives	130
Etude expérimentale.....	134
Annexes.....	140

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'une série d'hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) afin de les tester en qualité de matériaux adsorbants pour la dépollution des métaux lourds (cuivre, zinc) des effluents industriels.

Les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique), poly(AMA-MA), ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire en utilisant le persulfate de potassium (KPS) comme amorceur et le N,N méthylène-bis-acrylamide (MBA) comme agent de réticulation. Le taux de l'acide maléique a été varié entre 0 et 5 % en masse. Les matériaux ainsi synthétisés seront caractérisés par différentes techniques d'analyses telles que FTIR, ATG et MEB.

Une étude préliminaire de l'influence de certains paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal et la composition du l'adsorbant a été réalisée afin d'identifier l'influence de chaque paramètre indépendamment sur la capacité d'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels.

La modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'étude de désorption des ions métalliques par les hydrogels de poly(AMA-MA) seront aussi examinées.

Mots clés : Hydrogels, Acide méthacrylique, Acide maléique, Adsorption, Métaux lourds.

Abstract

The objective of this thesis is the preparation of a series of poly (methacrylic acid-co-maleic acid) hydrogels in order to test them as adsorbent materials for the decontamination of heavy metals (copper, zinc) from industrial effluents.

The hydrogels of poly(methacrylic acid-co-maleic acid), poly(AMA-MA), were synthesized by radical copolymerization using potassium persulfate (KPS) as initiator and N, N methylene-bis-acrylamide (MBA) as a crosslinking agent. The ratio of maleic acid has varied between 0 and 5% by weight. The materials synthesized will be characterized by different technical analysis such as fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM).

A preliminary study of the influence of certain parameters such as pH, contact time, initial metal concentration and adsorbent composition was carried out in order to identify the influence of each parameter independently on the capacity of adsorption of copper and zinc

ions by the hydrogels. The kinetics modeling, the adsorption isotherms as well as the desorption study of metal ions by poly(AMA-MA) hydrogels will also be examined.

Keywords : Hydrogels, Methacrylic acid, Maleic acid, Adsorption, Heavy metals.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير سلسلة من الهلاميات المائية (حمض ميثاكريليك-حمض ماليك) لفحصها كمواد ماصة لازالة المعادن الثقيلة (النحاس والزنك) من النفايات الصناعية. تم تركيب الهلاميات المائية للبولي (حمض ميثاكريليك-حامض ماليك)، بولي(AMA-MA)، عن طريق البلمرة الراديكالية باستخدام كبريتات البوتاسيوم (KPS) كمحفز و N ، N ميثيلين-بيس-أكريلاميد (MBA) كعامل مشابه. تراوحت نسبة حامض ماليك بين 0 و 5٪ بالوزن. وستتميز المواد المركبة باستخدام تقنيات تحليل مختلفة مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من فورييه (FTIR) والتحليل الحراري (TGA) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM). تم إجراء دراسة أولية لتأثير بعض العوامل مثل pH ، وقت التلامس ، تركيز المعادن الأولية وتكوين الممتز من أجل تحديد تأثير كل عامل بشكل مستقل على قدرة امتزاز أيونات النحاس و الزنك بواسطة الهلاميات المائية. سيتم أيضا دراسة النمذجة الحركية، وايسوترم الامتزاز، فضلا عن دراسة انتزاز أيونات المعادن بواسطة الهلاميات المائية بولي(AMA-MA).

الكلمات المفتاحية : الهلاميات المائية، حمض الميثاكريليك، حمض الماليك، الامتزاز، المعادن الثقيلة.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma d'un gel chimique et un gel physique9

Figure I.2 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation radicalaire10

Figure I.3 : Synthèse d'hydrogel de GMA/MAA par amorçage redox.....10

Figure I.4 : Synthèse d'hydrogel de poly(SSNa-re-TeEGDMA) par décomposition thermique 11

Figure I.5 : Synthèse d'hydrogel de PVP-g-TA par irradiation gamma.....11

Figure I.6 : Synthèse d'hydrogel de (CTS-GMA)-PEGDA par photopolymérisation.....12

Figure I.7 : Synthèse d'hydrogel de polymère protéique réticulé par voie enzymatique.....13

Figure I.8 : Schéma de réaction de polycondensation d'un hydrogel à base de NFC.....14

Figure I.9 : Schéma de réaction de réticulation de (gélatine-g-PAA) avec le glutaraldéhyde....15

Figure I.10 : Polymérisation du HEMA en présence de nano-silice par formation de liaison hydrogène.....16

Figure I.11 : Formation d'hydrogels de poly(AN/MPC) par interaction dipôle-dipôle17

Figure I.12 : Synthèse d'hydrogels par des interactions hydrophobiques18

Figure I.13 : Formation d'hydrogels par réticulation ionique.....19

Figure I.14 : Classification des hydrogels inspiré par Patel et Mequanint20

Figure I.15 : Classification des hydrogels intelligents21

Figure I.16 : Gonflement des hydrogels sensible au pH (a) anionique et (b) cationique22

Figure I.17 : Polymérisation radicalaire du poly(acide méthacrylique acrylamide): Illustration du gonflement et du dégonflement du réseau hydrogel sensible au pH dans l'intestin23

Figure I.18 : Synthèse d'hydrogel de poly(styrène sulfonate de sodium-co-4-acryloyl morpholine) sensible au pH24

Figure I.19 : Synthèse du poly(MG-co-CA) sensible au pH et mécanisme d'interaction entre le groupement fonctionnel de l'hydrogel et les ions métalliques (M^{n+})25

Figure I.20 : Synthèse d'hydrogel de poly(Aam-c-MAEM) sensible au pH et mécanisme de rétention du colorant.....26

Figure I.21 : Mécanisme de gonflement et de rétrécissement des hydrogels thermosensibles....27

Figure I.22 : a) Mécanisme de formation d'hydrogel thermosensible b) mécanisme de gélification28

Figure 1.23 : Libération de l'insuline par un hydrogel sensible au glucose. a) Hydrogel membrane, b) Hydrogel réservoir29

Figure I.24 : Les hydrogels sensibles à un antigène.....30

Chapitre II

Figure I.1 : Représentation schématique de la synthèse des hydrogels de poly(AMA-MA)	54
Figure II.2 : Spectres FTIR des hydrogels a) PAMA b) P(AMA-MA5)	55
Figure II.3 : Courbes de thermogravimétrie enregistrées pour les hydrogels de : a) PAMA et b) P(AMA-MA5).....	58
Figure II.4 : Morphologie des hydrogels a) PAMA b) P(AMA-MA5).....	60

Chapitre III

Figure III.1 : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère... 66	66
Figure III.2 : Différents stimuli influant le gonflement des hydrogels	67
Figure III.3 : Taux de gonflement en poids des hydrogels de poly(AMA-MA), dans l'eau distillée, en fonction du temps de contact ($m_s = 50$ mg, pH = 6,7, T= 25 °C).....	68
Figure III.4 : Taux de gonflement en poids des hydrogels de poly(AMA-MA), dans l'eau distillée, en fonction du temps de contact ($m_s = 50$ mg, pH = 3).....	68
Figure III.5 : Taux de gonflement en poids des hydrogels de poly(AMA-MA), dans l'eau distillée, en fonction du temps de contact ($m_s = 50$ mg, pH = 10).....	69
Figure III.6 : L'hydrogel de P(AMA-MA5) avant et après gonflement	70
Figure III.7 : Influence du pH du milieu sur le gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) dans l'eau distillée à 25 °C	71
Figure III.8 : Cinétique de gonflement de premier ordre de PAMA à différents pH ($m_s = 50$ mg T= 25 °C)	73
Figure III.9 : Cinétique de gonflement de premier ordre de P(AMA-MA1) à différents pH ($m_s = 50$ mg, T= 25 °C)	73
Figure III.10 : Cinétique de gonflement de premier ordre de P(AMA-MA3) à différents pH ($m_s = 50$ mg, T= 25 °C)	74
Figure III.11 : Cinétique de gonflement de premier ordre de P(AMA-MA5) à différents pH ($m_s = 50$ mg, T= 25 °C)	74
Figure III.12 : Cinétique de gonflement de second ordre de PAMA à différents pH ($m_s = 50$ mg T= 25°C)	76
Figure III.13 : Cinétique de gonflement de second ordre de P(AMA-MA1) à différents pH ($m_s = 50$ mg, T= 25 °C)	76
Figure III.14 : Cinétique de gonflement de second ordre de P(AMA-MA3) à différents pH ($m_s = 50$ mg, T= 25 °C)	77

Figure III.15 : Cinétique de gonflement de second ordre de P(AMA-MA5) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)	77
Figure III.16 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de PAMA à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)	79
Figure III.17 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de P(AMA-MA1) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C).....	79
Figure III.18 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de P(AMA-MA3) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C).....	80
Figure III.19 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de P(AMA-MA5) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C).....	80

Chapitre IV

Figure IV.1 : Effet du pH sur l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($C_0 = 5$ mg/L, 120 t/min, $T = 25$ °C)	90
Figure IV.2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20$ mg, $C_0 = 5$ mg/L, 120 t/min, pH = 5,5, $T = 25$ °C).....	92
Figure IV.3 : Effet de la composition d'hydrogel sur l'adsorption du cuivre ($m = 20$ mg, $C_0 = 5$ mg/L, pH = 5,5, 120 t/min, $T = 25$ °C).....	92
Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20$ mg, 120 t/min, pH = 5,5, $T = 25$ °C)	93
Figure IV.5 : Effet du pH sur l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA).....	95
Figure IV.6 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20$ mg, $C_0 = 5$ mg/L, 120 t/min, pH = 5,5, $T = 25$ °C)	96
Figure IV.7 : Effet de la composition d'hydrogel sur l'adsorption du zinc ($m = 20$ mg, $C_0 = 5$ mg/L, pH = 5,5, 120 t/min, $T = 25$ °C).....	97
Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20$ mg, 120 t/min, pH = 5,5, $T = 25$ °C)	97
Figure IV.9 : Morphologie des hydrogels avant adsorption a) PAMA, b) P(AMA-MA5)	99
Figure IV.10 : Morphologie des hydrogels après adsorption a') PAMA-Zn, a") PAMA-Cu, b') P(AMA-MA5)-Zn et b") P(AMA-MA5)-Cu.....	99
Figure IV.11 : Cinétique de pseudo premier ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)	102

Figure IV.12 : Cinétique de pseudo second ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)103

Figure IV.13 : Cinétique d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(acide acrylique-acrylamide, a) pseudo premier ordre, b) pseudo second ordre105

Figure IV.14 : Cinétique de pseudo premier ordre d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)107

Figure IV.15 : Cinétique de pseudo second ordre d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)108

Chapitre V

Figure V.1 : Isotherme de Langmuir d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly (AMA-MA)117

Figure V.2 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly (AMA-MA)119

Figure V.3 : Isotherme de Langmuir d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly (AMA-MA)120

Figure V.4 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly (AMA-MA)121

Partie expérimentale

Figure 1 : Schéma simplifié des différents éléments constitutifs de l'ICP138

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques du cuivre	34
Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du zinc	36

Chapitre II

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de copolymérisation radicalaire des hydrogels de poly(AMA-MA)	55
Tableau II.2 : Principales bandes d'absorption caractéristiques du PAMA observées par analyse FTIR	56
Tableau II.3 : Principales bandes d'absorption caractéristiques du P(AMA-MA5) observées par analyse FTIR	56
Tableau II.4 : Taux de dégradation de PAMA en fonction de la température	59
Tableau II.5 : Taux de dégradation de P(AMA-MA5) en fonction de la température	59

Chapitre III

Tableau III.1 : Taux de gonflement en poids à l'équilibre des hydrogels de poly(AMA-MA) dans l'eau distillée à différents pH	71
Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) à différents pH (premier ordre)	75
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) à différents pH (second ordre)	78
Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) à différents pH (pseudo second ordre)	81

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)	91
Tableau IV.2 : Capacités maximales de rétention du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) en fonction de la concentration initiale du cuivre (pH=5,5 ; T=25°C)	94
Tableau IV.3 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)	95
Tableau IV.4 : Capacités maximales de rétention du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) en fonction de la concentration initiale du zinc (pH=5,5 ; T=25°C)	98

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA).....	103
Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA).....	104
Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption du cuivre par le poly(AAm/SMA)	105
Tableau IV.8 : Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(acide acrylique-co-acrylamide)	106
Tableau VI.9 : Paramètres cinétiques d'adsorption du cuivre par le polyacide acrylique (pseudo premier ordre et pseudo second ordre)	106
Tableau IV.10 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA).....	107
Tableau IV.11 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre de l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA).....	108

Chapitre V

Tableau V.1 : Paramètres d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Langmuir	118
Tableau V.2 : Paramètres d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Freundlich.....	119
Tableau V.3 : Paramètres d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Langmuir	120
Tableau V.4 : Paramètres d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Freundlich	122
Tableau V.5 : Comparaison des capacités de rétention du cuivre et du zinc par quelques adsorbants	124
Tableau V.6 : Désorption des ions du cuivre et du zinc par l'hydrogel de P(AMA-MA5)	125

LISTE DES ABREVIATIONS

AA :	Acide acrylique
AIBN :	Azobisisobutyronitrile
AM :	Acrylamide
AMA :	Acide méthacrylique
ATG :	Analyse thermogravimétrique
BOP :	Peroxyde de benzoyle
C_0 :	Concentration initiale de l'adsorbant
C_e :	Concentration de la substance adsorbée dans la solution à l'équilibre
C_t :	Concentration de la substance adsorbée dans la solution à l'instant « t »
DMAP :	Diméthylamino pyridine
EDC :	N-(3-diméthylaminopropyl)-N-éthylcarbodiimide
EGDM :	Ethylene glycol diméthacrylate
Fd1-1 :	Poly(acide acrylique-co-acrylamide) (75/25 AA:AM-1% EGDM)
Fd2-10 :	Poly(acide acrylique-co-acrylamide) (25/75 AA:AM-10% EGDM)
Fd1-10 :	Poly(acide acrylique-co-acrylamide) (75/25 AA:AM-10% EGDM)
FTIR :	Infrarouge à transformée de Fourier
GMA :	Méthacrylate de glycidyle
HEMA :	Hydroxyéthyl méthacrylate
ICP :	Spectrométrie à plasma à coulage inductif
k_1 :	Constante cinétique de gonflement du premier ordre
k_2 :	Constante cinétique de gonflement du second ordre
k'_2 :	Constante cinétique de gonflement du pseudo second ordre
K_1 :	Constante cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre
K_2 :	Constante cinétique d'adsorption du pseudo second ordre
KPS :	Persulfate de potassium
MA :	Acide maléique
MBA :	Méthylène-bis- bisacrylamide
MEB :	Microscopie électronique à balayage
NHS :	N-hydroxysuccinimide
MPEGMA :	Poly (éthylène glycol) méthyle éther méthacrylate
M^{n+} :	Ion métallique
m_s :	Masse de l'hydrogel à l'état sec

m_g :	Masse de l'hydrogel à l'état gonflé
m_t :	Masse de l'hydrogel à l'état gonflé à l'instant « t »
m_{eq} :	Masse de l'hydrogel à l'état gonflé à l'équilibre
PAMA :	Poly(acide méthacrylique)
P(AMA-MA1) :	Poly(acide méthacrylique-co-acide maléique 1% en masse)
P(AMA-MA3) :	Poly(acide méthacrylique-co-acide maléique 3% en masse)
P(AMA-MA5) :	Poly(acide méthacrylique-co-acide maléique 5% en masse)
PCFC :	Polychlorofluorocarbone
pH :	Potentiel hydrogène
PSA :	Persulfate d'ammonium
PSSNa :	Poly(styrène sulfonate)
q :	Capacité de rétention
q_e :	Capacité de rétention à l'équilibre
q_t :	Capacité de rétention au temps « t »
R^2 :	Coefficient de corrélation
R_L :	Paramètre d'équilibre sans dimension
SR :	Taux de gonflement
SRe :	Taux de gonflement à l'équilibre
t :	Temps
T :	Température
t/min :	Tour par minute

Introduction Générale

Introduction générale

Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques ou hydrocarbures constituent les causes majeures de la pollution de l'environnement (Prabakar et al. 2018 ; Salipira et al. 2007).

Parmi ces polluants, on trouve les métaux lourds. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain (Jang et al. 2008). Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel (Barakat, 2011). De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibre au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme (Katarina et al. 2015 ; Babel et Kurniawan, 2004).

Pour cela, diverses technologies de purification ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels citant l'adsorption (Tofighy et Mohammadi, 2011), l'osmose inverse (Yuan et al. 2013), la précipitation (Irawan et al. 2011), les échanges d'ions (Kwak et al. 2012), ou coagulation-floculation (Moghaddam et al. 2010) etc... Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de nouvelles technologies est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement.

Au cours de la dernière décennie, l'adsorption s'est avérée une méthode efficace et économique pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels en ayant recours à de nouveaux matériaux adsorbants tels que les hydrogels qui possèdent un pouvoir de sorption important vis-à-vis des métaux lourds (Elbarbary et Ghobashy, 2017 ; Yetimoglu et al. 2007).

L'intérêt suscité par ses agents adsorbants, nous a incités à synthétiser des hydrogels hydrophiles porteurs de groupements fonctionnels. Ces derniers ont la particularité de piéger

le polluant (le métal) par la formation d'un complexe polymère-ion métallique (Elbarbary et Ghobashy, 2017).

Malgré le nombre important de travaux sur ce sujet, la mise au point de nouveaux systèmes adsorbants, à la fois bon marché et efficace fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches (Cai et al 2017 ; Fu et al. 2011 ; Crini 2010).

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité de sorption de certains métaux lourds, tels que le cuivre et le zinc, par de nouveaux polymères synthétisés à partir d'acide méthacrylique et d'acide maléique ainsi que l'influence de certains paramètres expérimentaux sur l'adsorption.

Les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique), poly(AMA-MA), ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire en utilisant le persulfate de potassium (KPS) comme amorceur et le N,N méthylène-bis-acrylamide (MBA) comme agent de réticulation.

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

Le premier chapitre de ce manuscrit est divisé en trois volets, le premier est une revue bibliographique sur les hydrogels, leurs domaines d'applications ainsi que leurs utilisations comme matériaux adsorbants. Le deuxième volet est une revue sur les métaux lourds, leurs domaines d'applications ainsi leur impact sur l'homme et sur l'environnement et le troisième volet est consacré à l'adsorption étant donné qu'elle a été choisie comme technique de rétention des métaux dans notre travail.

Le deuxième chapitre constitue la partie expérimentale de ce travail relative à la préparation des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) comme matériaux adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des effluents industriels. Les hydrogels ainsi synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques adéquates à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ce chapitre rapporte aussi les résultats obtenus concernant les caractérisations qui, selon les moyens, ont pu être réalisées au cours de cette étude.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié les propriétés de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) dans l'eau distillée et en fonction du pH du milieu ainsi que leurs cinétiques de gonflement.

Nous avons ensuite cherché à déterminer le pouvoir adsorbant de ces hydrogels vis-à-vis de certains polluants métalliques ce qui constitue le contenu du quatrième chapitre de ce travail. L'étude relative à l'élimination de certains composés métalliques, tels que le cuivre et le zinc, par les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) a été réalisée dans le but de déterminer les paramètres les plus influents de ce processus de dépollution à savoir le temps de contact, le pH, la dose de l'adsorbant et la concentration initiale du polluant. Nous avons aussi effectué les études cinétiques afin de déterminer l'ordre de la réaction d'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique).

Le cinquième et le dernier chapitre est consacré à l'étude des isothermes d'adsorption en adoptant le modèle de Freundlich et Langmuir et complété par une étude de désorption afin de valoriser la réutilisabilité de ces hydrogels.

Enfin, notre manuscrit se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives visées.

Références bibliographiques

Antica, M. K., Babica, M. M., Jovasevic Vukovica, J. J., Vasiljevic-Radovic, D. G., Onjiac, A. E., Filipovica, J. M., Tomica, S. L. “Preparation and characterization of novel P(HEA/IA) hydrogels for Cd²⁺ ion removal from aqueous solution”, *Applied Surface Science*, 338, 78-189, **2015**

Babel, S., Kurniawan, T. A., “Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan”, *Chemosphere*, 54, 951-967, **2004**

Barakat, M. A., “New trend in removing heavy metal from industrial wastewater”, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377, **2011**

Cai, Z., Sun, Y., Liu, W., Pan, F., Sun, P., Fu, J., “An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater”, *Journal Environmental Science and Pollution Research*, 24, 15882-15904, **2017**

Crini, G., “Wastewater treatment by sorption”, in: *Sorption Processes and Pollution*, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, Chapitre 2, 39-73, **2010**

Elbarbary, A. M., Ghobashy, M. M., “Phosphorylation of chitosan/HEMA interpenetrating polymer network prepared by radiation for metal ions removal from aqueous solutions”, *Carbohydrate polymers*, 162, 16-27, **2017**

Fu, J., Chen, Y. J., Ju, J. Y., Li, Q. S., An, S. Q., Zhu, H. L., “Treating the dyeing wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethyl ammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 20, 61-66, **2011**

Irawan, C., Kuo, Y. L., Liu, J., “Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process”, *Desalination*, 280 146-151, **2011**

Jang, S. H., Jeong Y.G., Min, B. G., Lyoo W. S., Lee, S. C., “Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels”, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 294-303, **2008**

Kök Yetimoglu, E., Kahraman, M. V., Ercan, Ö., Akdemir Z. S., Kayaman Apohan, N., “N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals”, *Reactive and Functional Polymers*, 67, 451-460, **2007**

Kwak, N. S., Park, H. M., Hwang, T. S., “Preparation of ion-exchangeable nanobeads using suspension polymerization and their sorption properties for indium in aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal*, 191, 579-587, **2012**

Moghaddam, S. S., Alavi moghaddam, M. R., Arami, M., “Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 651-657, **2010**

Prabakar, D., Suvetha, S., Manimudi, V. T., Mathimari, T., Kumar, G., Rene, E. R., Pugazhendhi, A., “Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns”, *Journal of Environmental Management*, 218, 165-180, **2018**

Salipira, K. L., Mamba, B. B., Krause, R. W., Malefetse, T. J., Durbach, S. H., “Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water”, *Environmental Chemistry Letters*, 5, 13-17, **2007**

Tofighy, M. A., Mohammadi, T., “Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets”, *Journal of Hazardous Materials*.185, 140-147, **2011**

Yuan, Q., Li, N., Chi. Y., “Effect of large pore size of multifunctional mesoporous microsphere on removal of heavy metal ions”, *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 157-165, **2013**

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I.1 Introduction

Etant donné le très grand nombre de travaux consacrés aux gels depuis des décennies, il est clair qu'une revue complète est pratiquement impossible et nous devons nous limiter à certains aspects particuliers.

Ce premier chapitre est divisé en trois volets. Nous verrons dans le premier volet ce qu'est exactement un hydrogel, pour ensuite voir de quelle manière il peut réagir à différents stimuli extérieurs ainsi que quelques domaines d'applications usuelles.

I.2 Les hydrogels

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels de polymères réticulés hydrophiles ayant la capacité d'absorber de très grande quantité d'eau ou de fluide biologique (capacité de gonflement), sans se dissoudre et sans perdre leur structure (Katime et al. 2010 ; Kasgoz et al. 2005).

La présence de groupes hydrophiles dans leur structure, tels que des groupements hydroxyde (-OH-), carboxyle (-COOH-), amide (-CONH- ou -CONH₂-) ou sulfonique (-SO₃H-), permet cette grande absorption d'eau qui les caractérise. (Sakthivel et al. 2015 ; Sahiner et al. 2011 ; Dergunov et Mun, 2009).

Typiquement, un hydrogel est composé de 10% de matrice polymère pour 90% d'eau et est donc un solide élastique et mou contenant de l'eau dans son espace interstitiel (Osada et al. 2004 ; Bar-Cohen, 2001).

La réticulation ou la connexion entre les chaînes polymères peut être permanente ou réversible ce qui permet de différencier deux grands types d'hydrogels : les hydrogels chimiques et les hydrogels physiques (Ullah et al 2015 ; Bhattarai et al. 2010 ; Qiu et Park, 2001).

La figure I.1 présente un schéma illustratif des gels chimiques et physiques

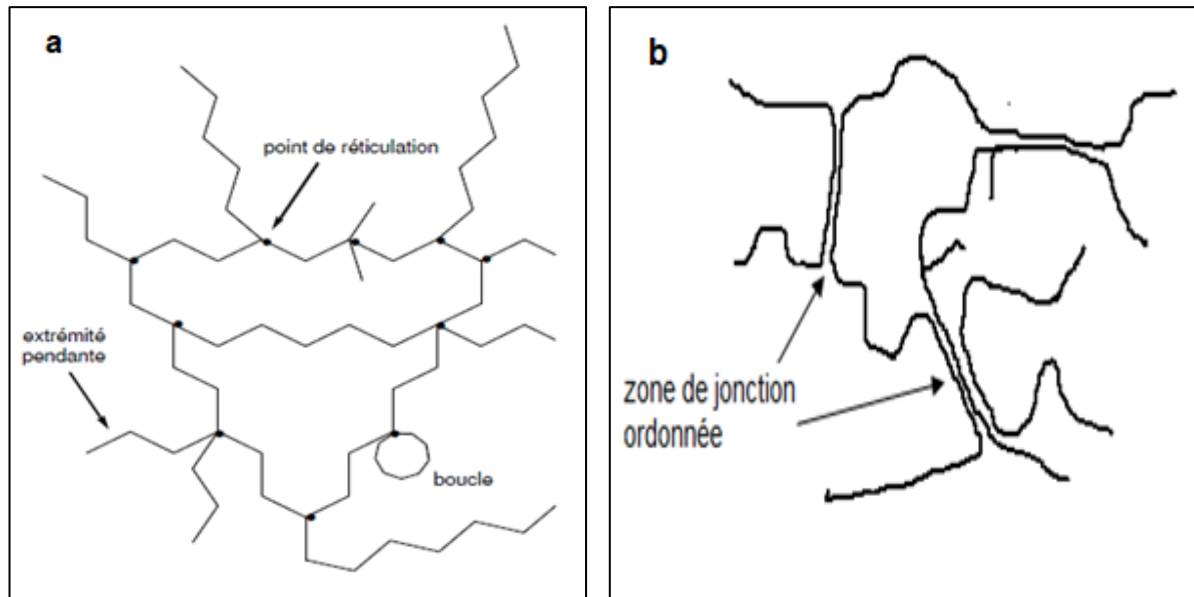


Figure I.1 : Schéma d'un a) gel chimique et b) gel physique

I.3 Méthodes de synthèse des hydrogels

Selon qu'ils sont physiques ou chimiques, les hydrogels font appel à des liaisons intermoléculaires différentes, donc à des groupements chimiques différents. Quelques exemples, non exhaustifs, sont donnés dans les paragraphes suivants, selon que l'on forme des hydrogels physiques ou chimiques.

I.3.1 Synthèse des hydrogels par réticulation chimique

Les hydrogels chimiques (Tomic et al. 2009 ; Hennink et Nostrum, 2002) sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Les liaisons covalentes entre les macromolécules dans les gels chimiques peuvent être créées par différentes voies de synthèse dont quelques-unes sont décrites ci-dessous.

I.3.1.1 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire

La plupart des hydrogels chimiquement formés sont obtenus par polymérisation radicalaire (Thakur et al. 2014 ; Ko et al. 2013) de monomères ou de macromonomères vinyliques en présence d'un agent réticulant et un amorceur photochimique, redox ou thermique. Ils peuvent être aussi directement formés par une réticulation de polymères (figure I.2).

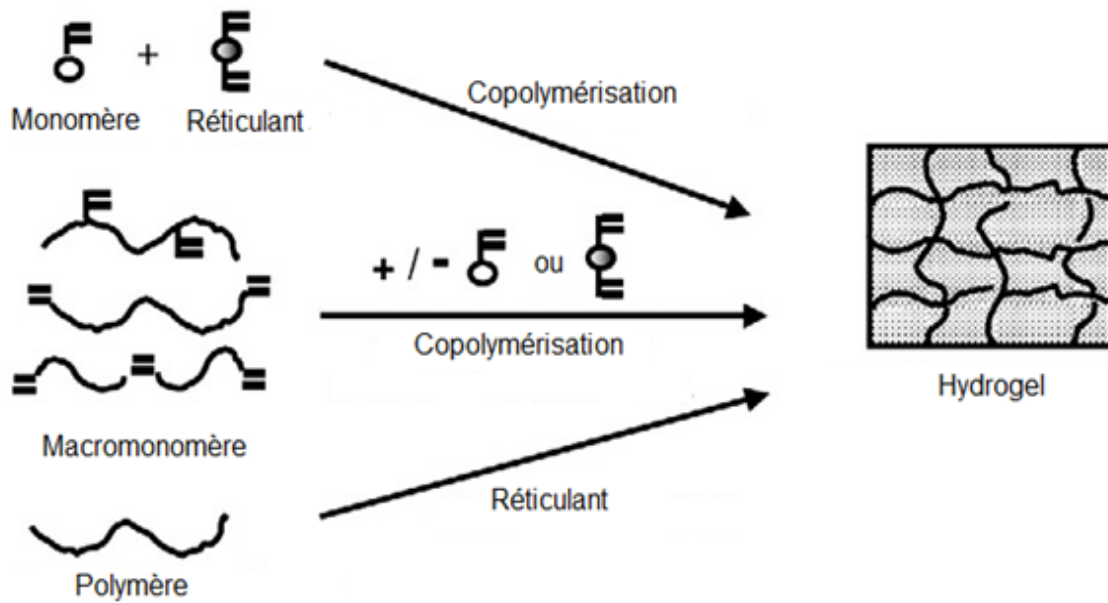


Figure I.2 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation radicalaire (Hoffman, 2012)

Anirudhan et Mohan, 2018 ont synthétisé, par polymérisation radicalaire, l'hydrogel de poly(méthacrylate de gélatine/ acide méthacrylique) (GMA/MAA) en utilisant le persulfate de potassium comme un système d'amorçage redox (figure I.3).

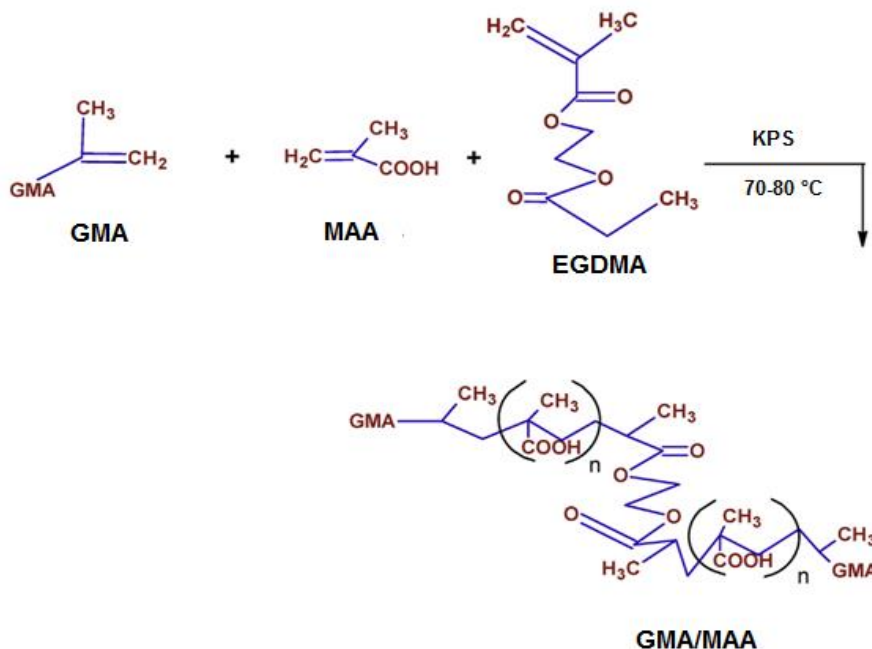


Figure I.3 : Synthèse d'hydrogel de GMA/MAA par amorçage redox

Bradai, 2018 a synthétisé des hydrogels de poly(styrène sulfonate de sodium-re- tetraethylene glycol diméthacrylate) (SSNa-re-TeEGDMA) par décomposition thermique de l'AIBN (voir figure I.4).

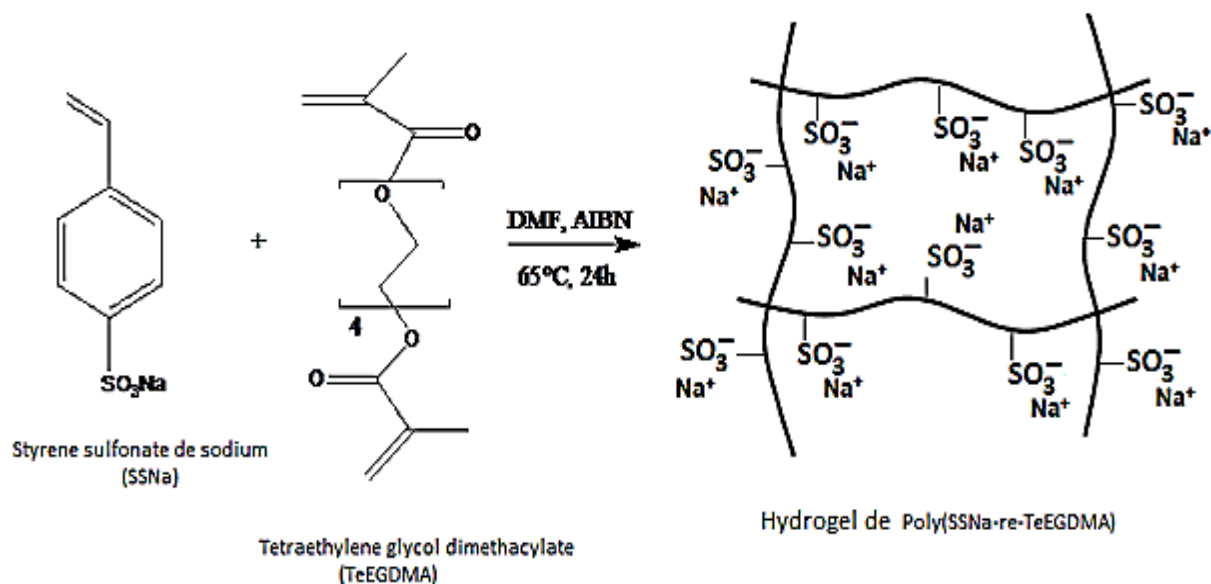


Figure I.4 : Synthèse d'hydrogel de poly(SSNa-re-TeEGDMA) par décomposition thermique

Ozyurek et al. 2002 ont élaboré les hydrogels de poly(N-vinyl-2- pyrrolidone-g-acide tartarique), PVP-g-TA, en utilisant les irradiations gamma pour amorcer la réaction de polymérisation radicalaire (voir figure I.5).

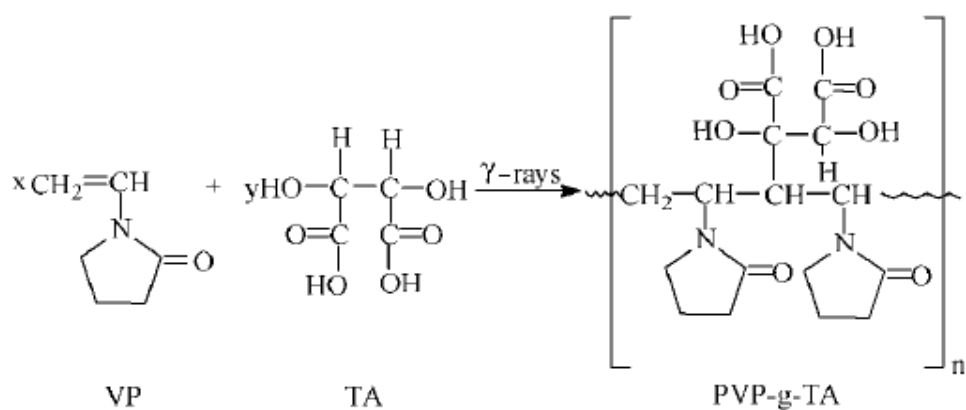


Figure I.5 : Synthèse d'hydrogel de PVP-g-TA par irradiation gamma

Alemdar, 2016 a synthétisé, par photopolymérisation, l'hydrogel de poly (chitosane-g-glycidyl methacrylate / poly(éthylène glycol) diacrylate) (CTS-g-GMA / PEGDA). Le schéma de la réaction est illustré sur la figure I.6.

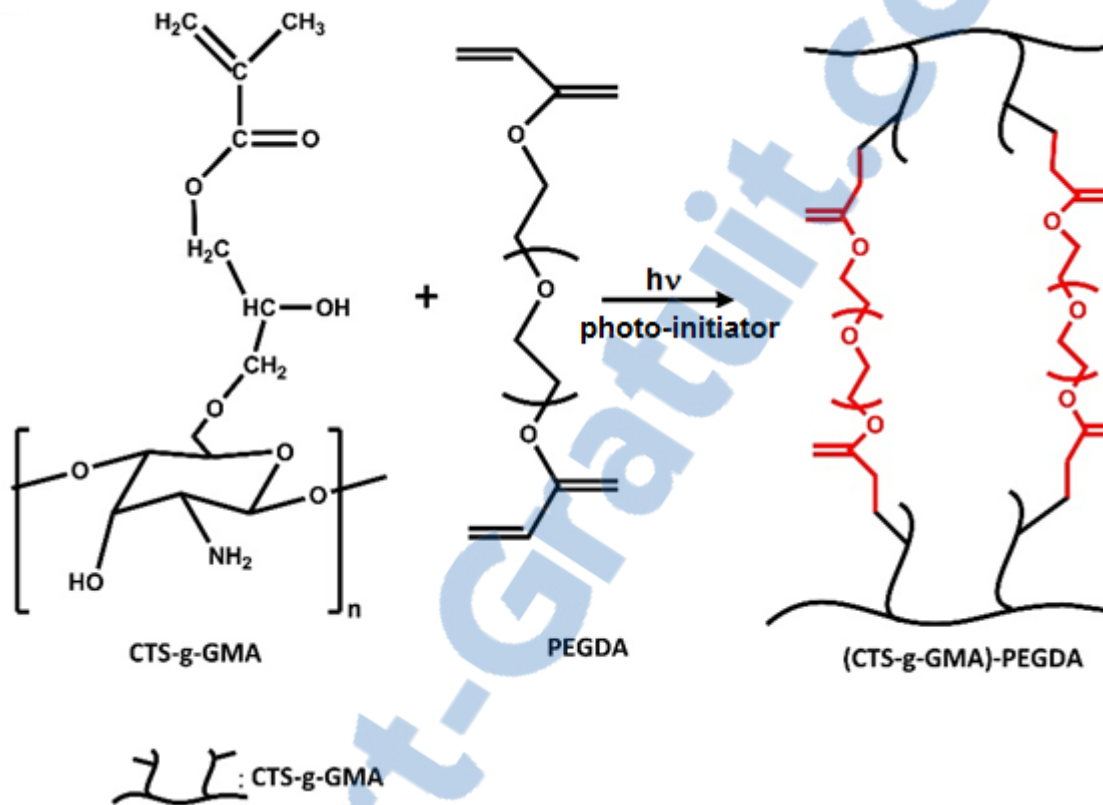


Figure I.6 : Synthèse d'hydrogel de (CTS-GMA)-PEGDA par photopolymérisation

I.3.1.2 Réticulation chimique par des réactions enzymatiques

Les enzymes sont aussi utilisés comme des agents de réticulation pour la formation des hydrogels chimiques.

L'une des caractéristiques majeures des enzymes est le degré élevé de spécificité pour leur substrat qui limite les réactions secondaires. Il est, de plus, possible de contrôler et de prédire la cinétique de formation de l'hydrogel et d'accroître la densité de réticulation du réseau en modifiant la concentration enzymatique.

Davis et al. 2010 ont utilisé ce concept pour synthétiser un hydrogel de polymère protéique en utilisant l'enzyme de transglutaminase (TG) comme agent de réticulation. Le schéma de la réaction est illustré sur la figure I.7.

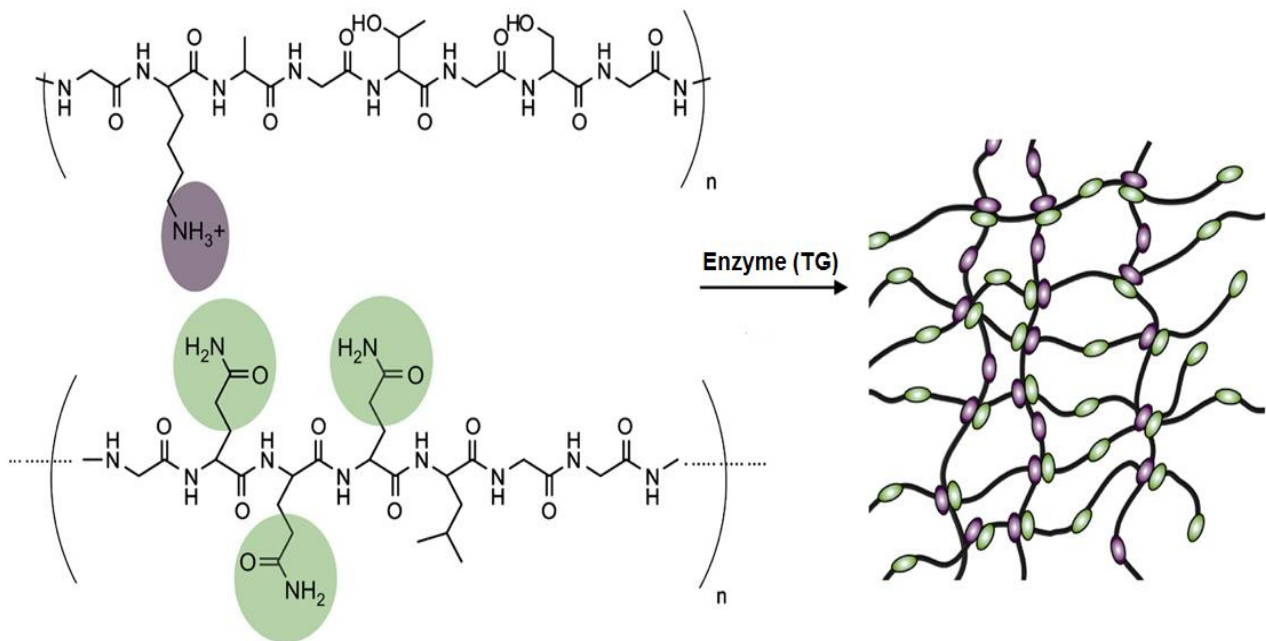


Figure I.7 : Synthèse d'hydrogel de polymère protéique réticulé par voie enzymatique

I.3.1.3 Réticulation chimique par réaction des groupements fonctionnels

I.3.1.3.1 Réticulation chimique par réaction de polycondensation

Ce type de réaction est basé principalement sur le couplage chimique des extrémités des chaînes de polymères α,ω difonctionnel avec un composé plurifonctionnel porteur de fonctions antagonistes, ou de polymères plurifonctionnel avec un composé bifonctionnel ayant deux fonctions antagonistes (Bradai, 2018).

Dash et al. 2014 ont élaboré de nouveaux hydrogels nanocomposites biocompatibles par une réaction de polycondensation de poly(méthyl vinyl ether-co- acide maléique) (PMVEMA), poly(éthylène glycol) (PEG) et cellulose nanofibrillée (NFC) (voir schéma de la réaction sur figure I.8).

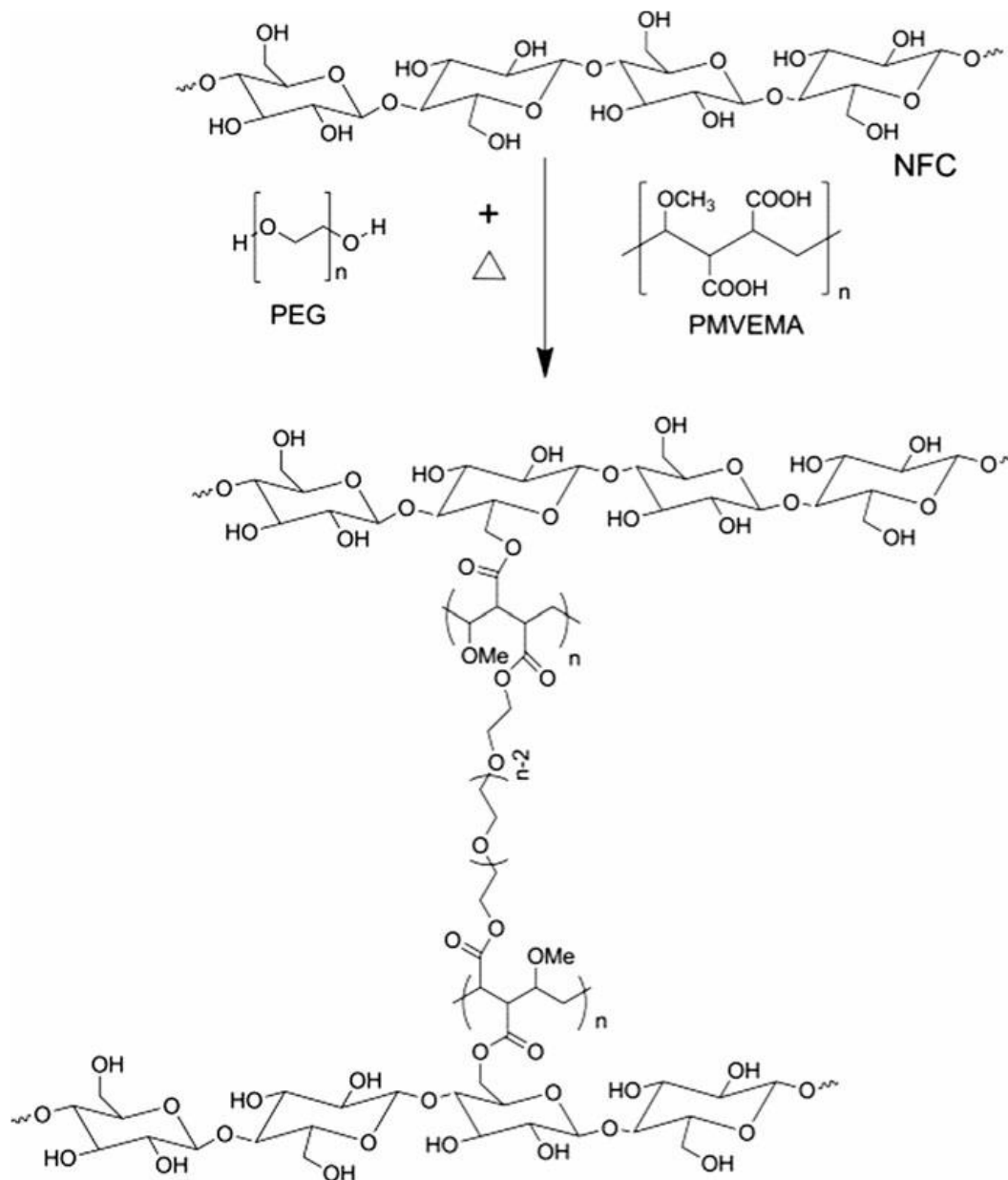


Figure I.8 : Schéma de réaction de polycondensation d'un hydrogel à base de NFC

I.3.1.3.2 Réticulation chimique par les aldéhydes

La synthèse d'hydrogels par réticulation chimique est fréquemment réalisée en faisant réagir un aldéhyde sur les fonctions amine pour former une base de Schiff.

Pal et al. 2018, par exemple, ont réticulé la gélatine-g-poly(acide acrylique), (gélatine-g-PAA), avec le glutaraldehyde (figure I.9).

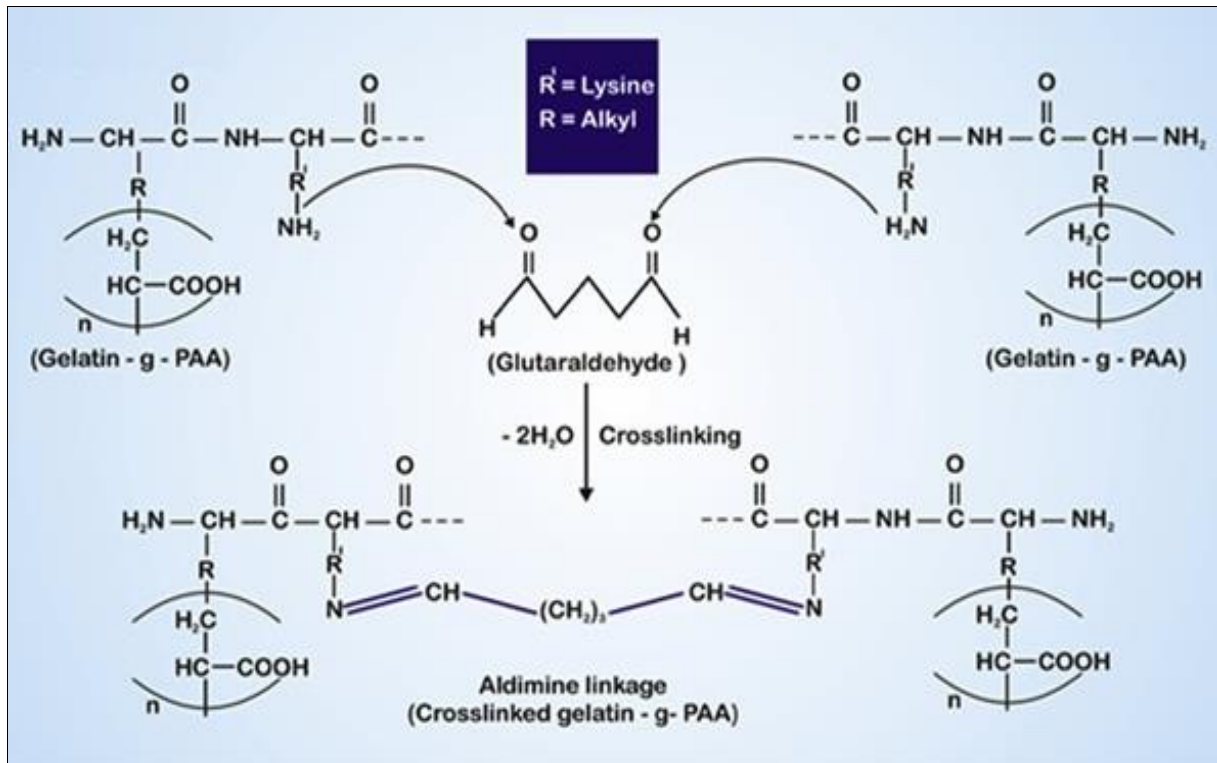


Figure I.9 : Schéma de réaction de réticulation de (gélatine-g-PAA) avec le glutaraldéhyde

I.3.2 Synthèse des hydrogels par réticulation physique

Les hydrogels sont dits "réversibles" ou "physiques" lorsque le réseau est un enchevêtrement de polymère tenu par des forces secondaires de type liaisons hydrogènes, Van der Waals, dipôle/dipôle, ioniques ou hydrophobes (Garcia et al, 2004 ; Hennink et Nostrum, 2002).

I.3.2.1 Hydrogels formé par des liaisons hydrogènes

Achilias et Sifaka 2017 ont synthétisé par polymérisation radicalaire le poly(hydroxyethyl methacrylate)/nano-silice. L'équipe a étudié l'influence de l'addition des nanoparticules à savoir la silice sur le taux et la cinétique de polymérisation du HEMA. La figure I.10 montre un schéma illustratif de polymérisation du HEMA par la formation des liaisons hydrogènes.

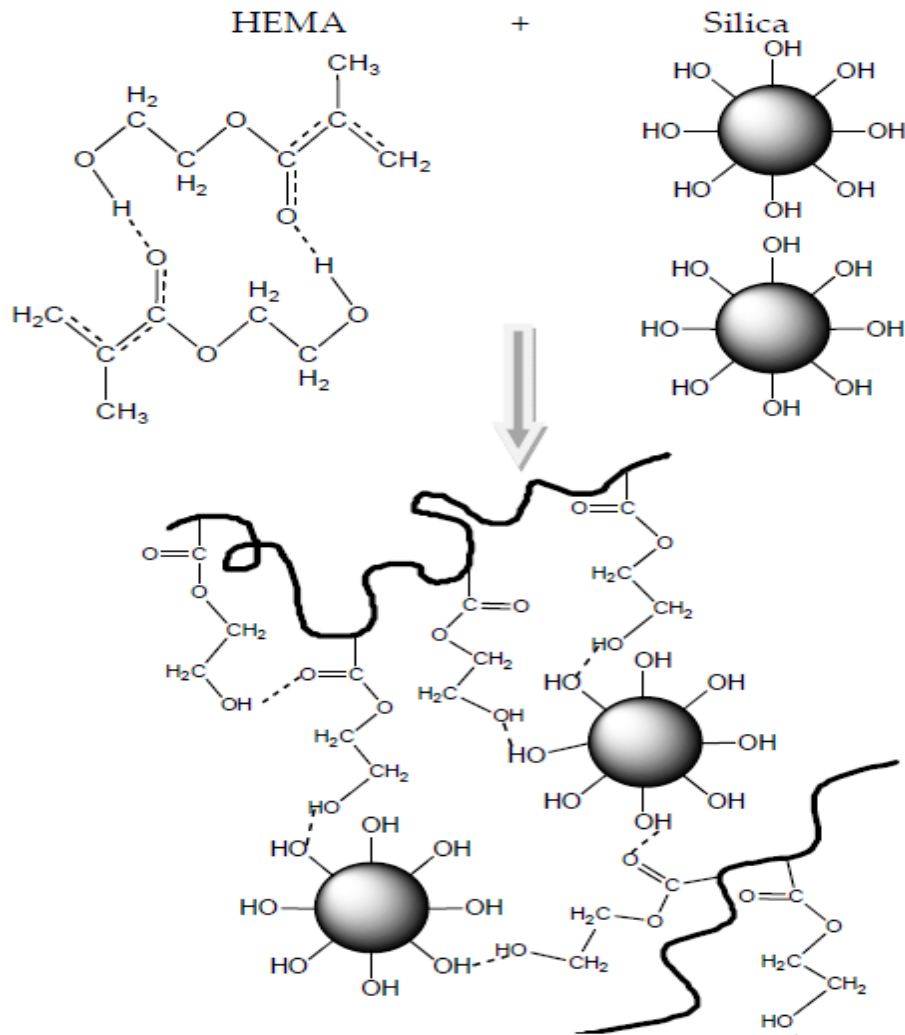


Figure I.10 : Polymérisation du HEMA en présence de nano-silice par formation de liaison hydrogène

I.3.2.2 Hydrogels formé par des interactions de Van der Waals

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

Bai et al. 2011 ont préparé, par photopolymérisation de l'acrylonitrile (AN) et le 2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine (MPC) utilisés comme co-monomères et le polyéthylène glycol diacrylate comme agent réticulant, des hydrogels de poly(AN/MPC) renforcés par des interactions dipôle-dipôle.

Les hydrogels correspondants ont montré une combinaison intrigante de propriétés telles qu'une excellente résistance à l'étirement, à la fatigue et à la torsion et un gonflement sensible au zinc (figure I.11).

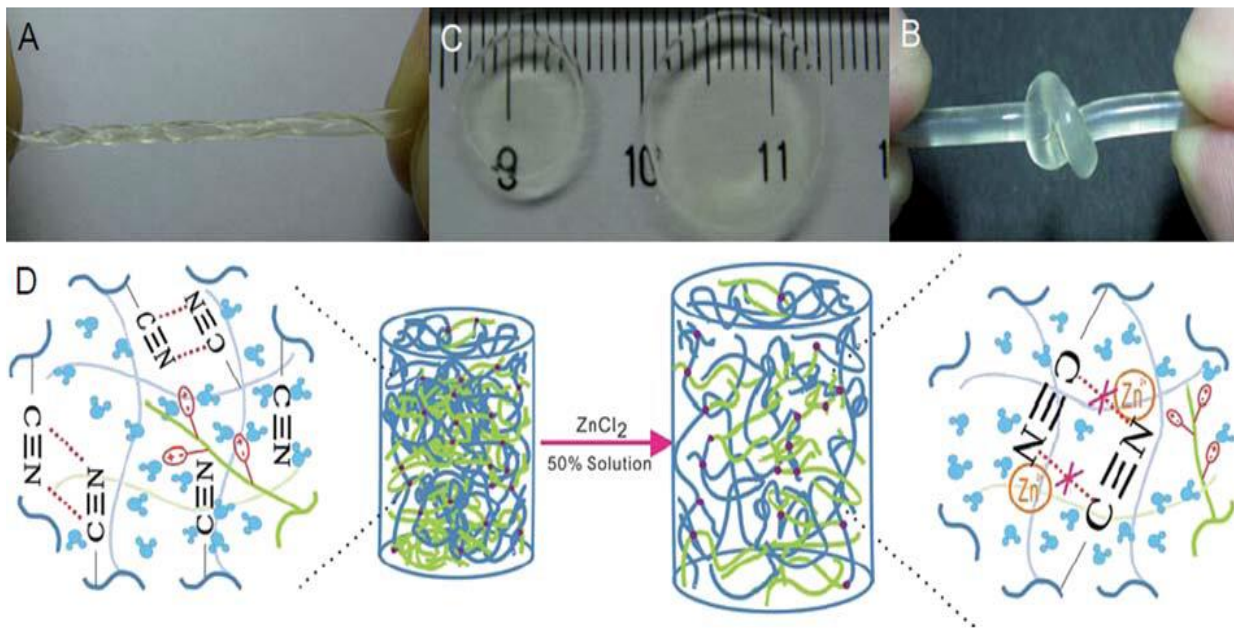


Figure I.11 : Formation d'hydrogels de poly(AN/MPC) par interaction dipôle-dipôle

I.3.2.3 Hydrogels formés par interactions hydrophobes

Liu et al. 2007 ont préparé des hydrogels de poly(acide méthacrylique) hydrophobiquement modifié (HMPAMA) pour les appliquer comme matrice à libération contrôlée des médicaments. La synthèse de ses hydrogels a été réalisée par copolymérisation radicalaire et sous irradiation UV de l'acide méthacrylique avec le 2-éthyle hexyle acrylate (AAEHE) utilisés comme comonomère hydrophobe (voir figure I.12).

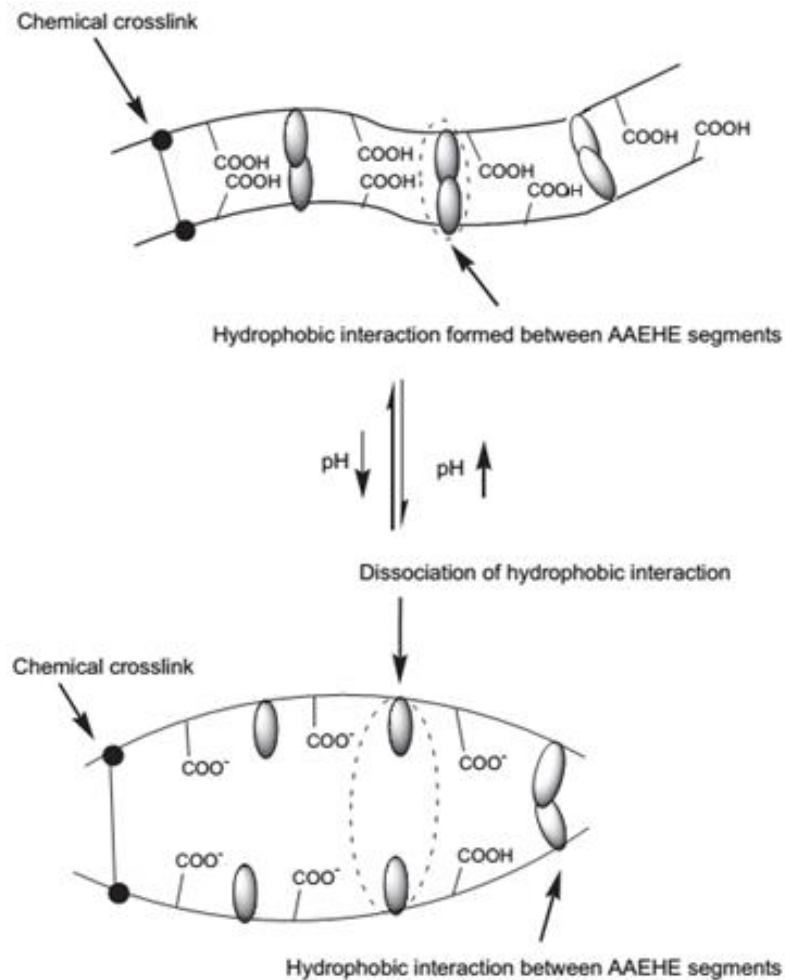


Figure I.12 : Synthèse d'hydrogels par des interactions hydrophobiques

I.3.2.4 Hydrogels formés par des liaisons ioniques

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

Fadzallah et al. 2014 ont élaboré, par réticulation ionique, de nouveaux hydrogels membranes en faisant réagir la chitosane avec l'acide oxalique. Le schéma de la réaction est représenté sur la figure I.13.

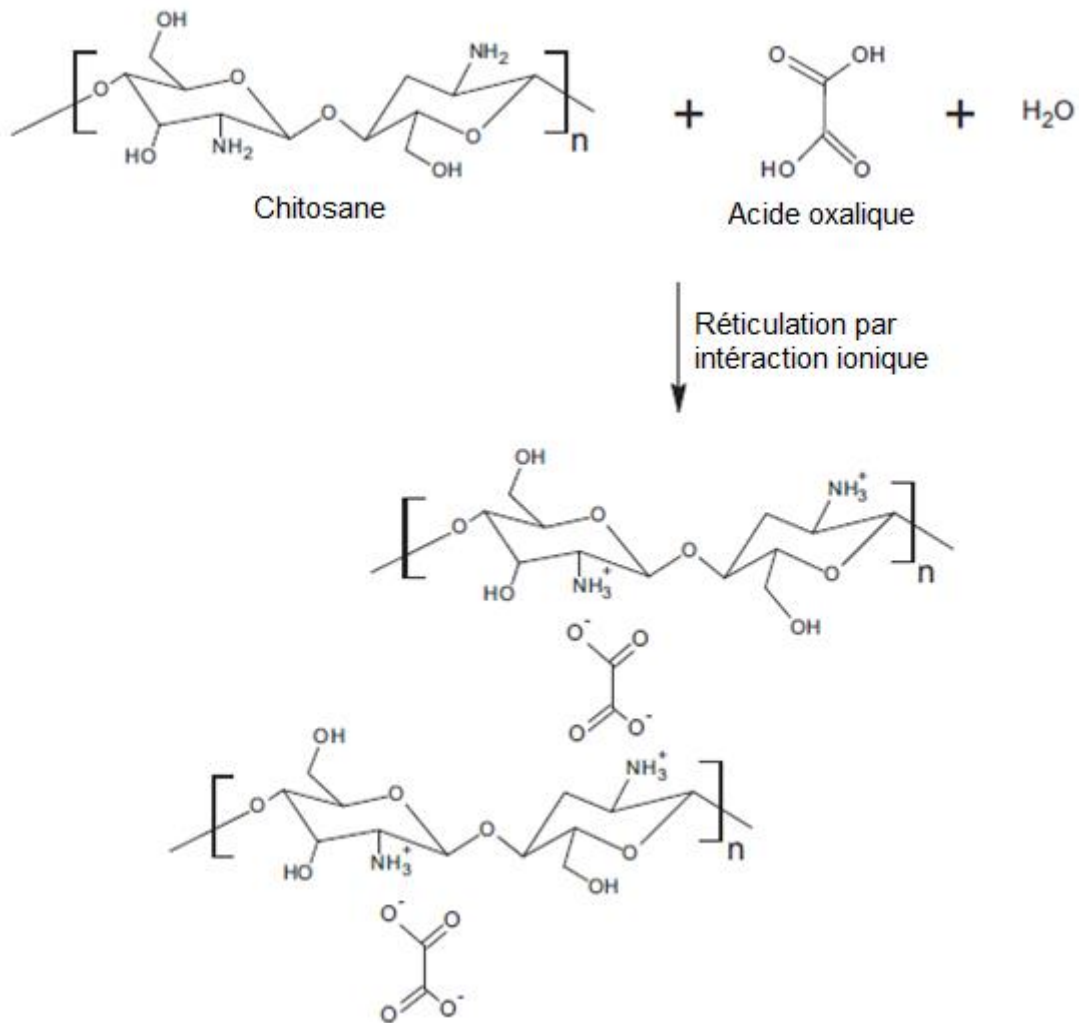


Figure I.13 : Formation d'hydrogels par réticulation ionique

I.4 Classification des hydrogels

La classification des hydrogels peut se faire selon différents critères, représentés dans le diagramme de la figure I.14 :

- La source du polymère,
- La nature de la réticulation,
- La nature du réseau polymérique,
- La charge de l'hydrogel,
- Leur durée de vie dans l'organisme,
- Les propriétés physiques.

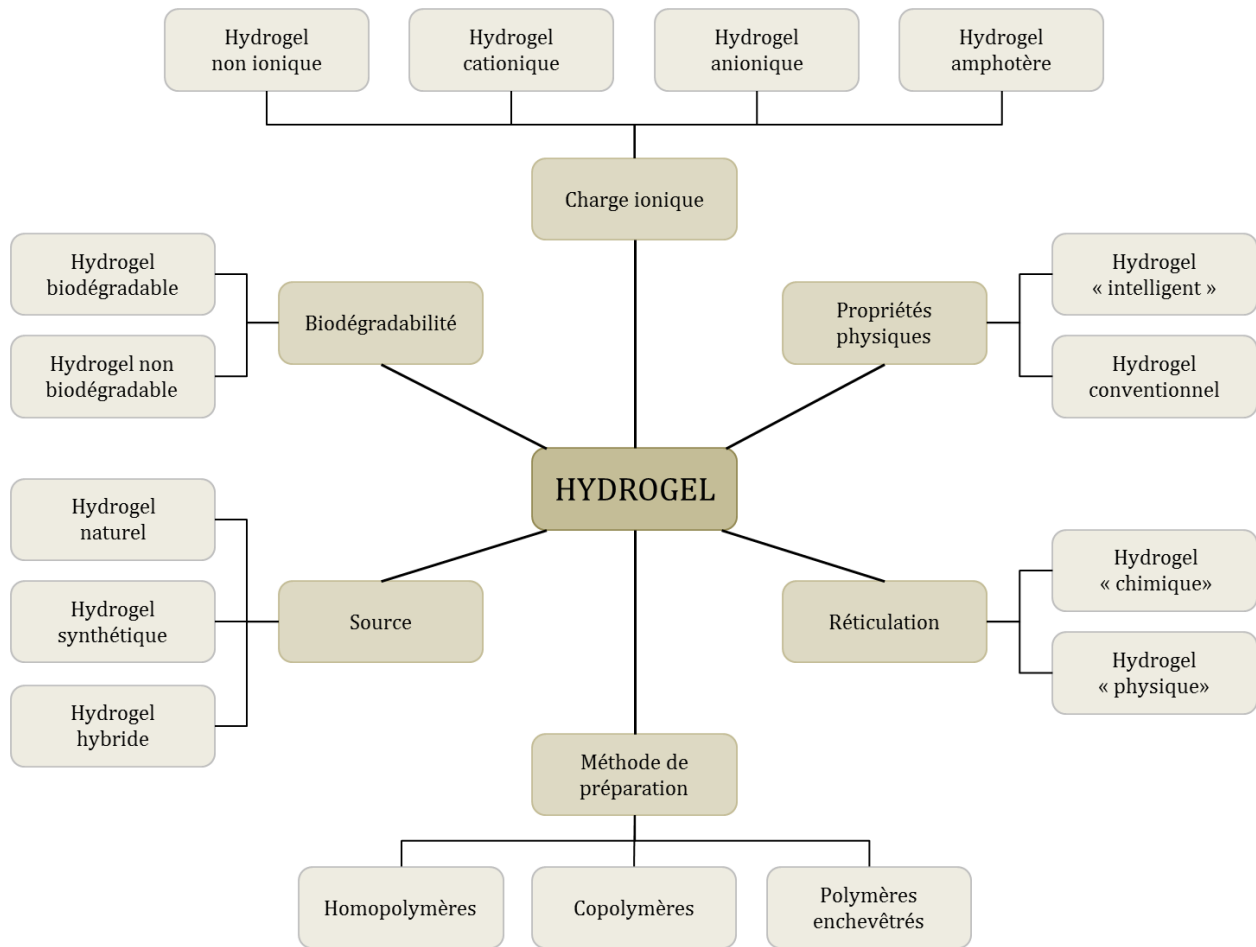


Figure I.14 : Classification des hydrogels inspiré par Patel et Mequanint, 2011

Actuellement, une attention toute particulière est portée à des systèmes plus adaptatifs appelés « hydrogels intelligents », connu en anglais sous le nom de « stimuli-responsive polymers », en raison de leur grand nombre d'applications dans les secteurs biotechnologique, biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire ou encore environnemental (Mahinroosta et al. 2018 ; Siracusa et al. 2014 ; Orozco-Guareño et al. 2010).

I.5 Hydrogels intelligents

Les hydrogels intelligents peuvent réagir à des stimuli extérieurs et subir des modifications relativement importantes de leur structure et de leurs propriétés telles que le gonflement, la perméabilité ou encore la résistance mécanique. Ils peuvent être classés selon les différents types de stimuli (chimiques, physiques ou biochimiques) auxquels ils sont sensibles (voir figure I.15) (Patel et Mequanint, 2011). Quatre exemples de types d'hydrogels "intelligents" sont présentés ici.

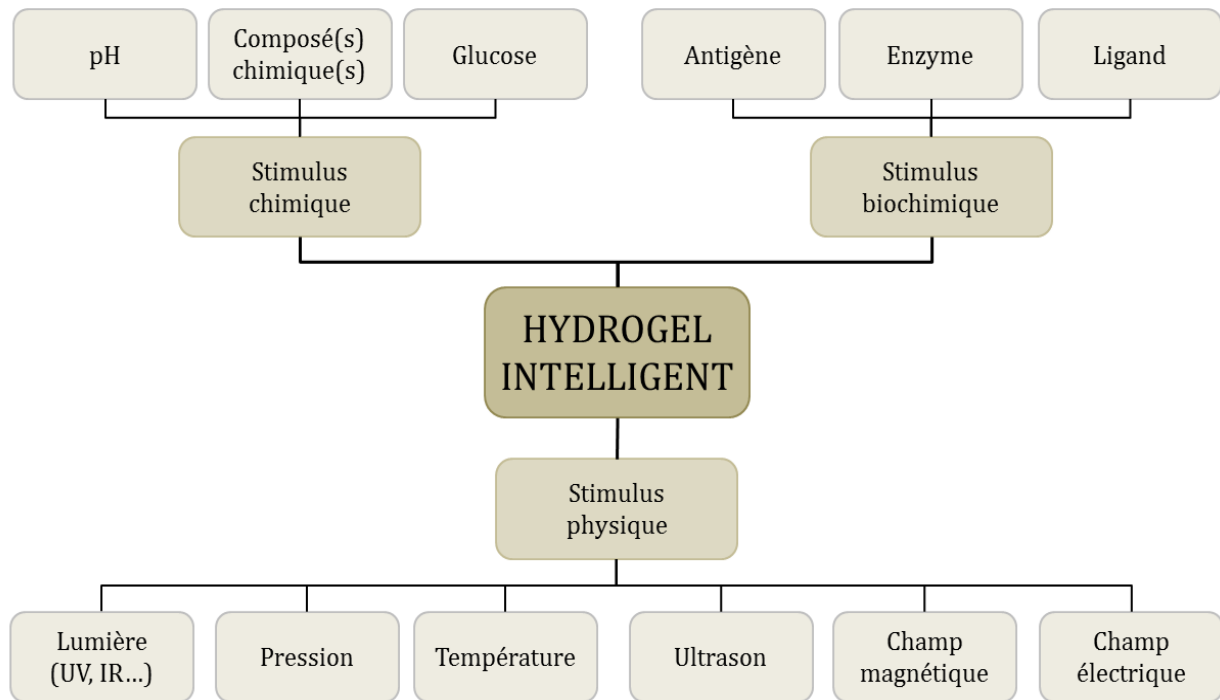


Figure I.15 : Classification des hydrogels intelligents

I.5.1 Les hydrogels sensibles au pH

Ces hydrogels sont constitués d'un squelette polymérique comprenant des groupes pendants ioniques qui peuvent accepter ou donner des protons en réponse à un changement du pH de l'environnement (Bushetti et al. 2009) : Le degré d'ionisation est modifié et le changement de la charge des groupes pendants peut causer des transitions de volume brusque en générant des forces électrostatiques répulsives entre ces groupes ionisés. Cela donne lieu à un gonflement du gel (Hussain et al. 2011 ; Nizam El-Din et al. 2010).

Il existe deux types d'hydrogels sensibles au pH: Les anioniques, dans lesquels les groupes pendants peuvent être des groupes carboxyliques ou sulfoniques et les cationiques dans lesquels des groupes pendants peuvent être des amines (Torun et Şolpan, 2015).

Les polymères ionisés sont connus sous le nom de polyélectrolytes. Les hydrogels composés de polyélectrolytes présentent des différences dans leur propriété de gonflement en fonction du pH environnant (figure I.16).

La charge ionique et le pKa du polymère, ainsi que la force ionique de la solution extérieure sont les principaux facteurs qui influent sur le degré de gonflement d'un gel sensible au pH (Patel et Mequanint, 2011).

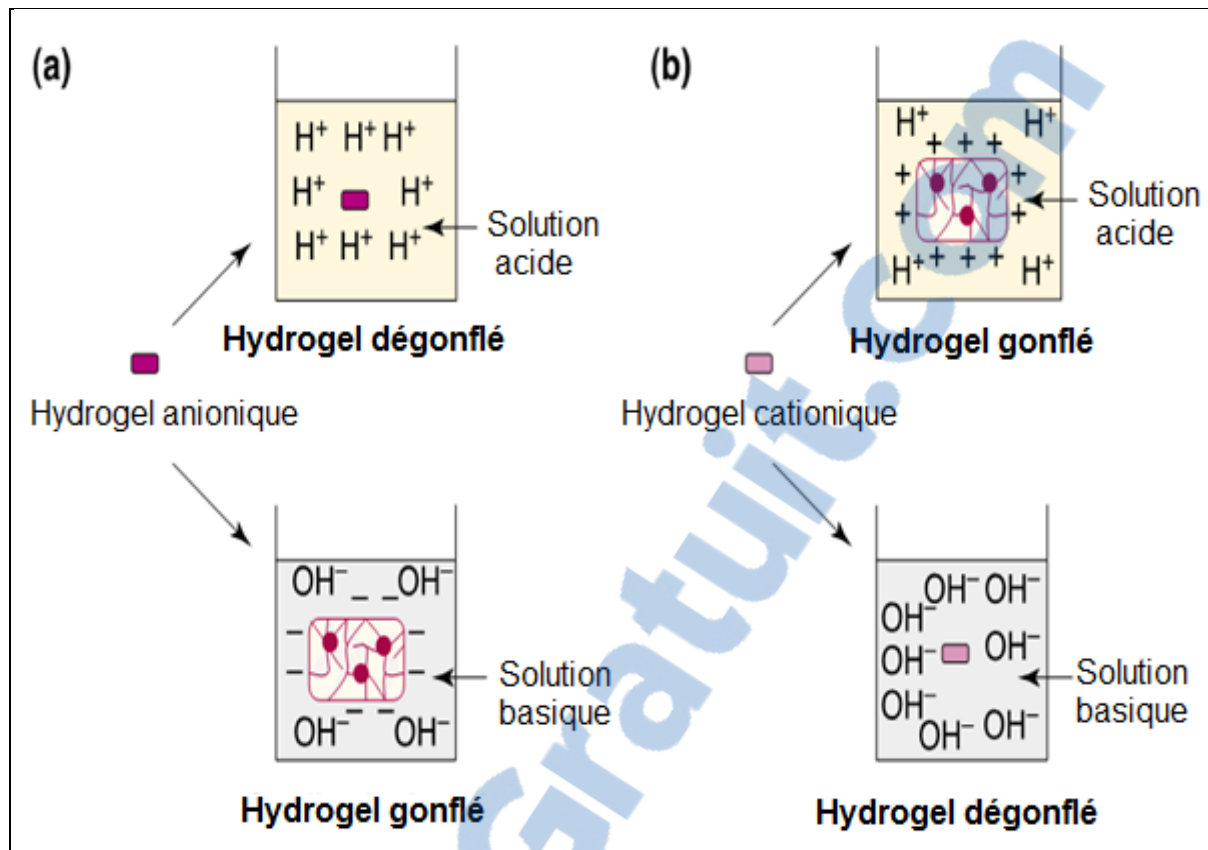


Figure I.16 : Gonflement des hydrogels sensible au pH (a) anionique et (b) cationique (Gupta et al.2002)

Les hydrogels sensibles au pH ont été développés principalement pour des formulations orales. En exemple, le pH de l'estomac (pH =3) est largement inférieur à celui des intestins (pH = 7,2), le choix du polymère est donc indispensable pour agir de manière ciblée pour la libération du principe actif dans le tractus gastro-intestinal (Guyton et al. 1998 ; Siegel et al. 1988).

Hibbins et al. 2017 ont synthétisé de nouvel hydrogel sensible au pH à base d'acide méthacrylique et d'acrylamide pour tester leur potentiel d'application comme matériaux cible pour la libération des molécules bioactives dans l'intestin.

La réaction de polymérisation a été réalisée par voie radicalaire en utilisant le bisacrylamide comme réticulant, le persulfate d'ammonium comme initiateur et le TEMED comme accélérateur (voir figure I.17).

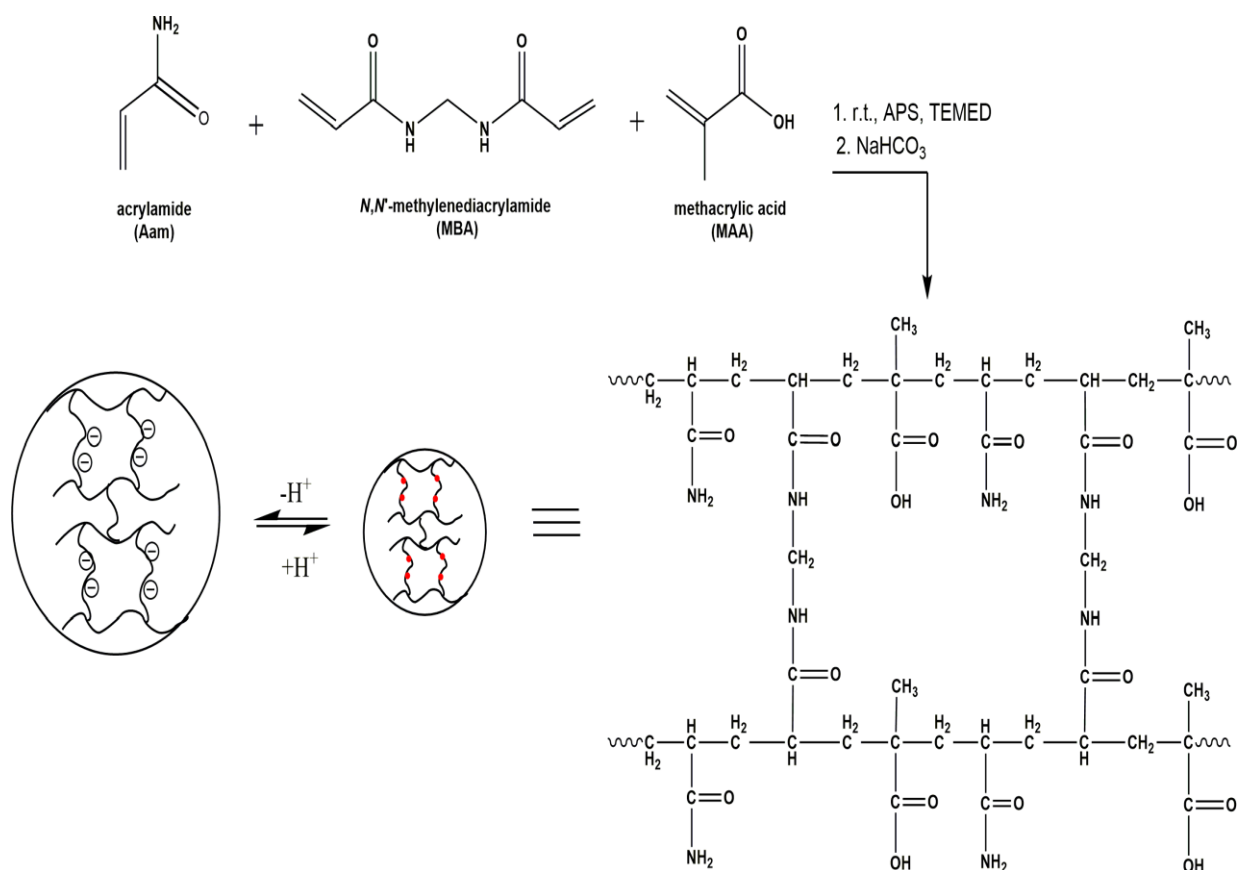


Figure I.17 : Polymérisation radicalaire du poly(acide méthacrylique acrylamide) : Illustration du gonflement et du dégonflement du réseau hydrogel sensible au pH dans l'intestin

Les hydrogels à pH sensible ont aussi trouvé leur place dans le domaine environnemental. Ils se sont exploités comme agents adsorbants pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des eaux usées.

Rivas et al. 2009, par exemple, ont synthétisé un hydrogel de poly(styrène sulfonate de sodium-co-4-acryloylmorpholine) pour étudier leur propriété de gonflement ainsi que leur capacité de rétention de métaux tels que Cd (II), Cr(III), Zn(II) et Pb(II).

La figure I.18 donne le schéma réactionnel de l'hydrogel synthétisé.

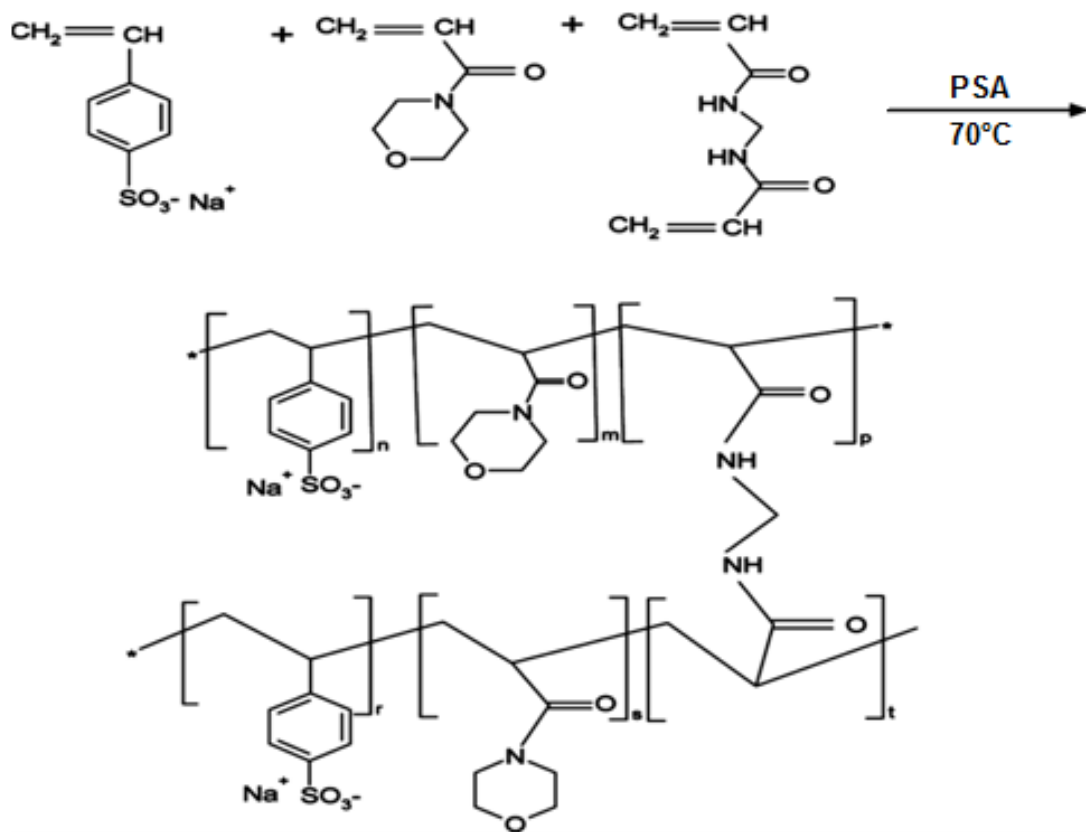


Figure I.18 : Synthèse d'hydrogel de poly(styrène sulfonate de sodium-co-4-acryloylmorpholine) sensible au pH

Marambio et al. 2010 ont préparé par polymérisation radicalaire des hydrogels hydrophiles de poly (N-Maleoylglycine-co-acide crotonique), poly(MG-co-CA), pour mettre en évidence leur capacité de rétention, en fonction du pH du milieu, en tant que système adsorbant pour élimination des métaux lourds tels que Cu(II), Co(II), Cr(III), Ni(II), Cd(II), Zn(II) et Fe(III).

La figure I.19 représente le schéma réactionnel de poly(MG-co-CA) ainsi que le mécanisme des interactions entre le groupement fonctionnel de l'hydrogel synthétisé et l'ion métallique (M^{n+}).

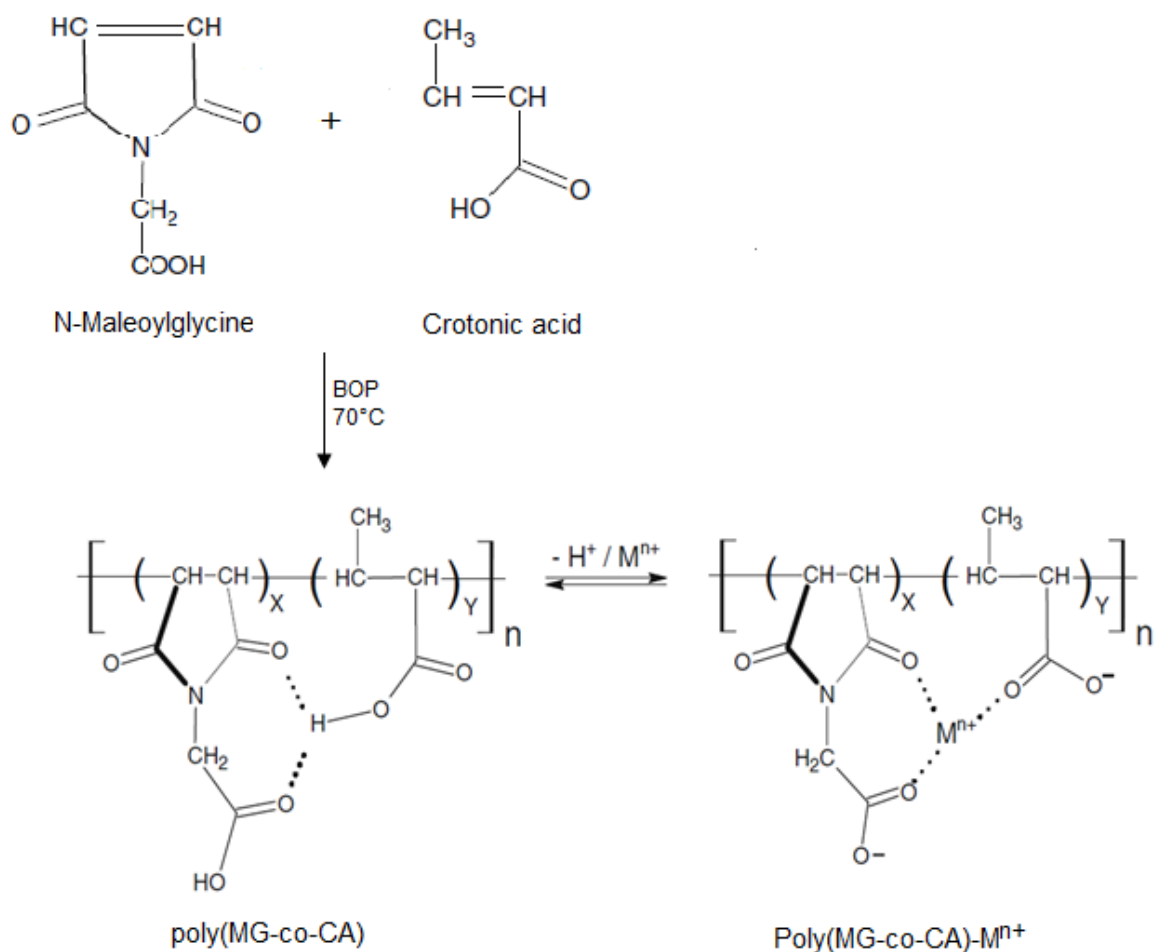


Figure I.19 : Synthèse du poly (MG-co-CA) sensible au pH et mécanisme d'interaction entre le groupement fonctionnel de l'hydrogel et les ions métalliques (M^{n+})

Ilgin et Ozay, 2017 ont élaboré de nouveau hydrogels sensible au pH de poly(acrylamide-co-methacrylamido-4-(2-aminoethyl) morpholine), poly(Aam-c-MAEM).

La réaction a été réalisée par copolymerisation radicalaire en utilisant l'acrylamide et le methacrylamido-4-(2-aminoethyl) morpholine comme comonomères, le MBA comme agent réticulant, APS comme initiateur et le TEMED comme accélérateur de réaction. Les hydrogels ainsi synthétisés ont été utilisés pour étudier leur potentiel d'élimination des colorants des eaux industrielles.

Le schéma de la réaction est illustré sur la figure I.20.

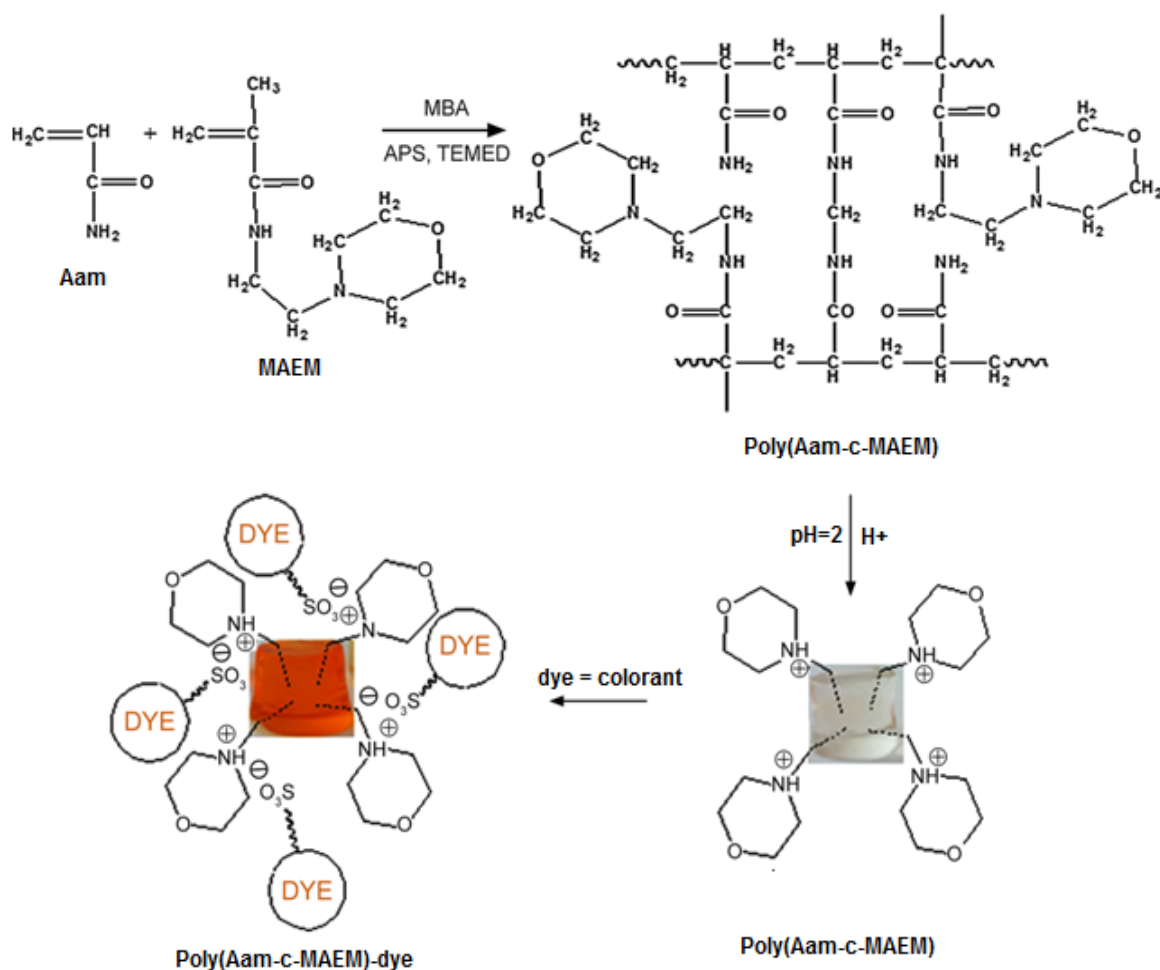


Figure 1.20 : Synthèse d'hydrogel de poly(Aam-c-MAEM) sensible au pH et mécanisme de rétention du colorant

I.5.2 Hydrogels sensibles à la température

Les hydrogels sensibles à la température sont des systèmes répondant à une diminution ou à une augmentation de la température. Ce type d'hydrogels est largement utilisé dans des applications médicales.

Cette thermosensibilité peut se manifester de manière positive, où une augmentation de température mènera à une augmentation du volume. Les copolymères d'acide acrylique (AAc) et d'acrylamide (AAM) possèdent ce type de comportement.

La thermosensibilité peut également se manifester de manière négative, c'est-à-dire qu'une augmentation de température mènera à une diminution du volume. Le poly(N-isopropyl-acrylamide) (pNIPA) possède ce type de sensibilité (Qiu et Park 2001). Il montre une transition de phase qui se manifeste sous la forme d'un changement de volume dans l'eau à

une température critique (T_C) autour de 34°C , proche de la température corporelle (Peppas et al. 2000).

Au-dessous de T_C , l'hydrogel de pNIPA est gonflé, hydraté et hydrophile. Au-dessus de T_C , le gel rétrécit ou se contracte en raison du changement de l'équilibre dans la balance de la nature hydrophile/hydrophobe dans la structure du réseau. Autrement dit, lorsque la température augmente au-dessus de la T_C , les liaisons hydrogènes entre le polymère et l'eau sont détruites favorisant ainsi les interactions hydrophobes, qui conduisent au rétrécissement de l'hydrogel (voir figure I.21).

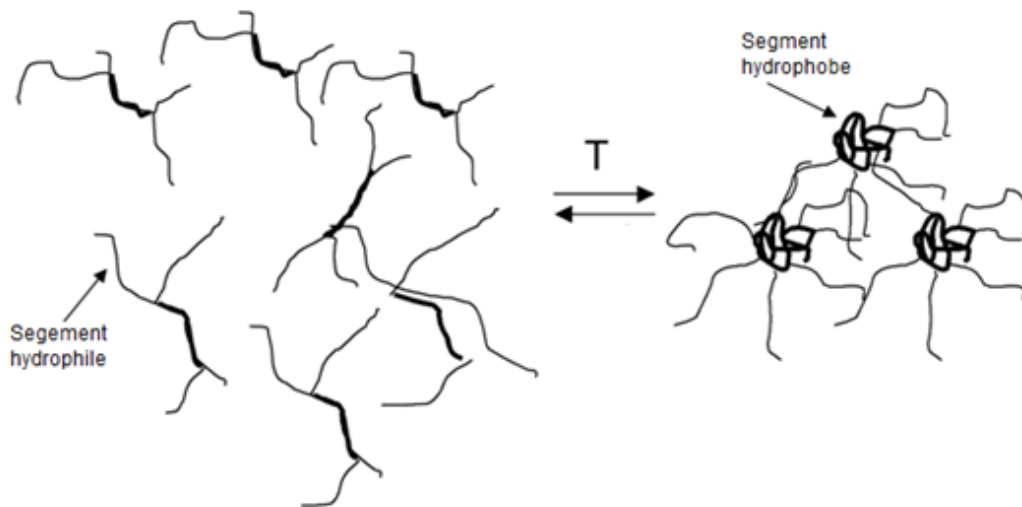


Figure I.21 : Mécanisme de gonflement et de rétrécissement des hydrogels thermosensibles

Ce phénomène, mis en évidence par Tanaka (Tanaka et Fillmore, 1979) il y a plus de 30 ans, a fait l'objet de très nombreux travaux.

Yang et al. 2015 ont synthétisé des hydrogels thermosensibles par copolymérisation de N-isopropylacrylamide (NIPAM) avec de l'acrylate de butyle (BA). Le poly(N-isopropyl acrylamide-co-butyl acrylate) (PNIPAM-BA) a été exploité comme matériaux adsorbants pour étudier leur capacité de rétention de polluants organiques hydrophobes, tel que le pentachlorophenol, des effluents industriels.

Wu et al. 2018, ont élaboré de nouveau hydrogel thermosensible de poly(NIPAAm-g-chitosan) (NC) pour l'utiliser comme hydrogel injectable dans l'ingénierie tissulaire. Le mécanisme de formation de l'hydrogel ainsi que son mécanisme de gélification sont illustrés sur la figure I.22.

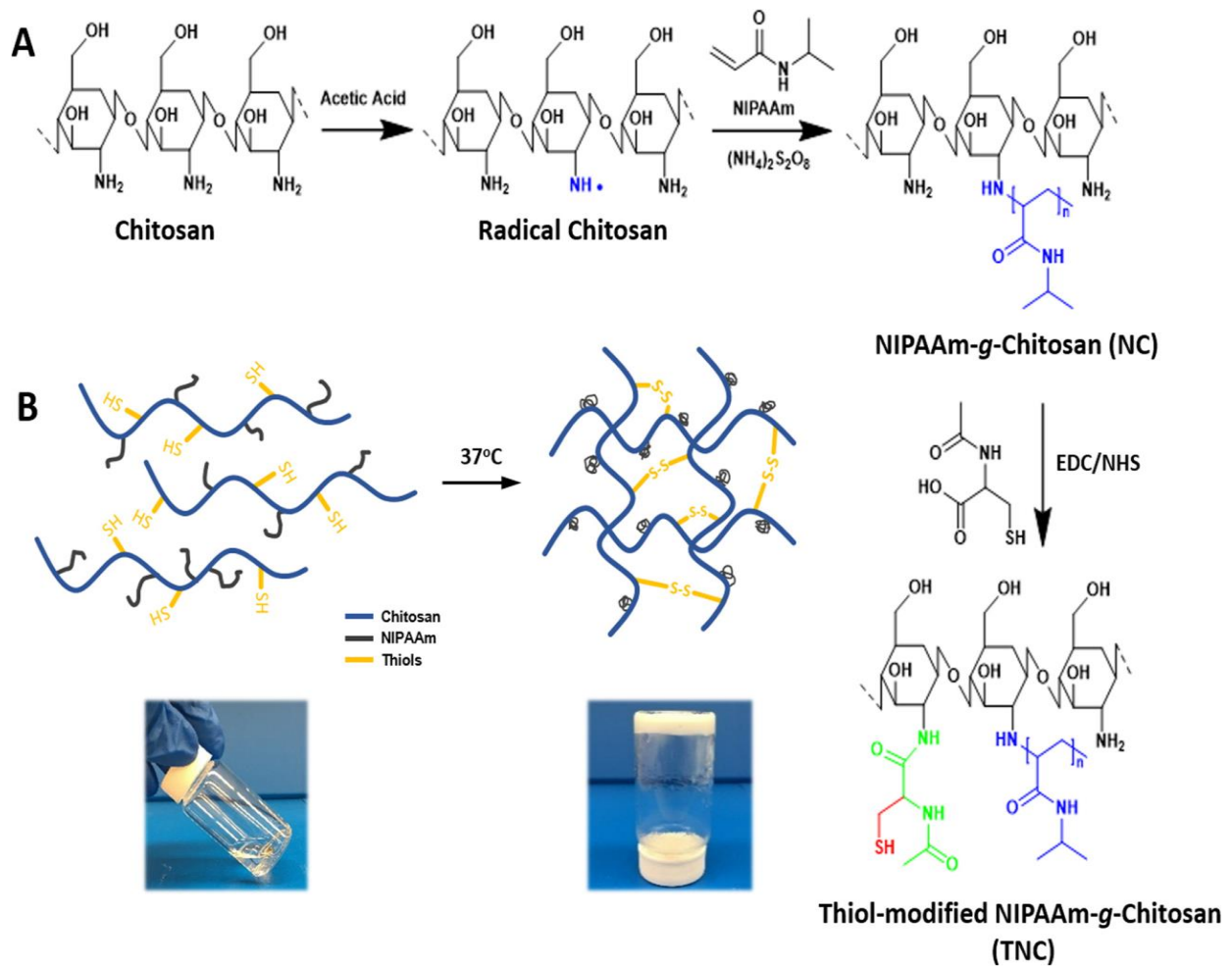


Figure I.22 : a) Mécanisme de formation d'hydrogel thermosensible b) mécanisme de gélification

I.5.3 Les hydrogels sensibles au glucose

Ces hydrogels ont été développés pour le traitement du diabète. Ils permettent de libérer une quantité spécifique d'insuline en réponse au taux de glucose présent (figure I.23).

Ces hydrogels sont fabriqués avec un mélange de polymère cationique et de glucose oxydase emprisonnant dans son réseau de l'insuline.

En présence d'oxygène, le glucose oxydase (GOD) convertit le glucose en acide gluconique, ce qui a pour effet de réduire le pH dans le gel. Lorsque la GOD est fixée sur un gel à pH-sensible, cette modification du pH entraîne alors une modification de la structure de l'édifice soit par gonflement, soit par contraction, selon le type de polymère associé. Ceci a pour conséquence le relargage de l'insuline (Li et al. 2017 ; Kang et Bae, 2003).

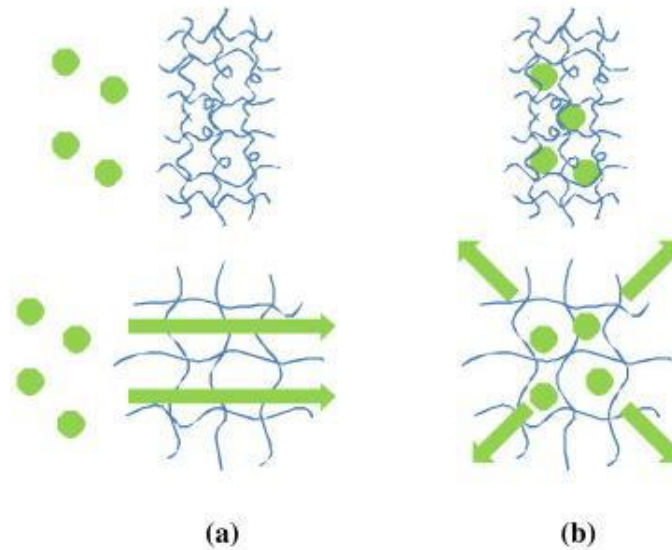


Figure 1.23 : Libération de l'insuline par un hydrogel sensible au glucose.
a) Hydrogel membrane, b) Hydrogel réservoir

C'est le cas, par exemple, de l'équipe de Peppas (2000) qui a étudié des hydrogels qui se contractent sous une diminution du pH en partant de l'hypothèse que la contraction de l'hydrogel permettait une libération plus rapide par son expulsion brutale alors que le gonflement de l'hydrogel conduit à une augmentation du coefficient de diffusion.

Pour cela, cette équipe a mis au point un hydrogel de poly(acide méthacrylique) couplé à des chaînes de poly(éthylène glycol). Dans ce cas, l'abaissement du pH par la glucose oxydase favorise la contraction du gel car le polymère passe d'un état ionisé (au-dessus de son pKa) à un état neutre.

Sur le même principe, certaines recherches (Chu et al. 2013 ; Cartier et al. 1995) se sont concentrées sur la libération d'insuline par des membranes à perméabilité réversible. Le gonflement est alors utilisé pour fermer des pores alors que la contraction permet d'ouvrir les pores et à l'insuline d'être libérée.

Les polymères qui présentent des fonctions carboxyliques ont été utilisés pour réaliser ce concept dans la mesure où ils se contractent sous diminution de pH, c'est-à-dire sous une production d'acide gluconique.

I.5.4 Les hydrogels sensibles à un antigène

Ces hydrogels ont été développés pour le relargage de molécules bioactives à un endroit ciblé. Des antigènes et leurs anticorps spécifiques sont greffés au squelette polymérique hydrophile de l'hydrogel. En présence d'antigènes libres, les interactions anticorps-antigènes dans le gel sont affaiblies par échange avec les antigènes libres : l'hydrogel est alors gonflé et peut relarguer la molécule active à l'endroit visé (figure I.24) (Bronzino et Peterson, 2015 ; Lu et al. 2003 ; Miyata et al. 1999).

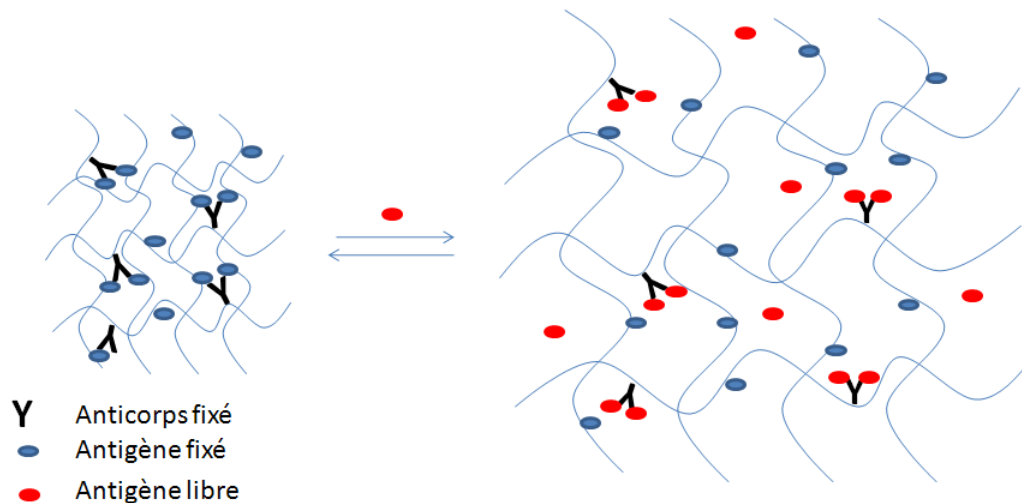


Figure I.24 : Les hydrogels sensibles à un antigène

I.6 Application des hydrogels

Etudiés extensivement depuis les années 60, les hydrogels ont connu un développement croissant dans de nombreux domaines technologiques avec des applications importantes telles que :

- Les tamis moléculaires pour les techniques séparatives (électrophorèse, chromatographie d'exclusion stérique) (Bassil 2009 ; Yoshioka et al. 2003).
- Les super-absorbants (couches, isolant pour câbles électriques et constructions...) (Shi et al. 2011 ; Pourjavadi et al. 2005).
- Les lentilles de contact, implants, organes ou tissus artificiels (Yang et al. 2010 ; Soykan et al. 2007).
- Administration des médicaments (nanosphères ou nanocapsules, par voie orale ou transdermique) (Laffleur, 2017 ; Oh et al. 2008).
- Cosmétiques (Lee et Kim, 2011 ; Morales et al. 2009).

- Les dépolluants (adsorption spécifique de métaux lourds ou de molécules organiques) (Wang et Wang, 2016 ; Taşdelen et al. 2013 ; El-Hag et al. 2003).

L'intérêt suscité par ces hydrogels nous a amené à synthétiser une série d'hydrogels de poly (acide méthacrylique-co-acide maléique) afin de les utiliser en qualité de matériaux adsorbants pour éliminer les métaux lourds des effluents industriels.

I.7 Les adsorbants à base de polymère

Malgré le nombre important de travaux sur ce sujet, la mise au point de nouveaux systèmes adsorbants, à la fois bon marché et efficace fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches (Cai et al 2017 ; Fu et al. 2011 ; Crini 2010).

Ces dernières années, une attention toute particulière a été apportée aux hydrogels à base d'acide méthacrylique en raison de leur application comme agents dispersants, épaississants, flocculants et adsorbants (Bajpai et al. 2007). Ils ont aussi trouvé une large utilisation dans le secteur médical, pharmaceutique, nanotechnologie ou encore environnemental (Dadsetan et al. 2013 ; Liu et al. 2012 ; Lally et al. 2007).

Plusieurs travaux ont été publiés dans la littérature sur les hydrogels à base d'acide méthacrylique et leurs capacités d'interagir avec les polluants. Dans notre travail de thèse nous nous sommes intéressés notamment à ceux dédiés aux métaux lourds.

Lavanya et al. 2017, par exemple, ont synthétisé, par polymérisation radicalaire, de nouveaux hydrogels de chitosane-g-anhydride maléique-g-acide méthacrylique pour étudier leur capacité d'adsorption des ions du cuivre et du plomb des effluents industriels.

Mittal et al. 2015, ont greffé de la gomme ghatti sur le poly(acrylamide-co-acide méthacrylique) pour étudier leur capacité d'adsorption de certains métaux lourds tels que le plomb et le cuivre du milieu aqueux.

De même, Milosavljević et al. 2011 ont synthétisé par polymérisation radicalaire des hydrogels sensibles au pH à base de chitosane, d'acide itaconique et d'acide méthacrylique pour les utiliser comme adsorbants pour l'élimination des ions du cuivre et zinc des eaux usées. Azhgozhinova et al. 2004 ont étudié, quant à eux, la fixation des cations d'uranyle (UO_2^{2+}) par les hydrogels de poly(acide méthacrylique).

D'autre part, l'acide maléique est un monomère hydrophile fréquemment introduit dans les

gels pour améliorer leur pouvoir chélatant). Souda et Sreejth, 2013 ont synthétisé par polymérisation radicalaire le poly (Acrylate- acide acrylique-co-acide maléique) en utilisant le persulfate d'ammonium (APS) comme amorceur et le MBA comme agent réticulant. L'hydrogel a été utilisé comme adsorbant pour étudier l'élimination du zinc et du cadmium du milieu aqueux.

Les gels de poly(acrylamide-co-acide maléique), par exemple, ont été utilisés pour l'absorption du cuivre, du plomb (Kasgoz et al. 2006), ainsi que des ions UO_2^{2+} (Kam et al. 2012).

Rivas et Seguel, 2001 ont étudié le pouvoir adsorbant des hydrogels du poly(acide maléique-co-olefine) vers certains métaux comme le Cu(II), Zn(II), Co(II) et Ni(II).

Quoique le grand nombre d'étude discuté dans la littérature sur les hydrogels à base d'acide méthacrylique ou d'acide maléique, il n'y a pas d'études antérieures dans lesquelles les deux monomères sont impliqués dans le même hydrogel.

L'incorporation de l'acide maléique peut entraîner une modification significative des propriétés hydrophiles des hydrogels à base d'acide méthacrylique. Il permet d'augmenter de façon importante le nombre des sites chargés négativement susceptibles d'interagir avec des cations et par conséquent augmenter les performances des hydrogels en tant qu'adsorbants.

I.8 Métaux lourds comme source de pollution des eaux

I.8.1 Introduction

La pollution des eaux usées par les métaux lourds demeure à l'heure actuelle l'un des problèmes majeurs à résoudre dans les pays industrialisés et les pays en voie de développement (Zhao et al. 2016). Ce problème s'aggrave par l'absence d'une politique claire ou un système adéquat de traitement des effluents industriels capable de réduire la concentration des polluants rejetés dans la nature qui conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau.

Face à cette situation préoccupante, la majorité des travaux de recherche en sciences environnementales s'oriente vers la mise en œuvre de procédés innovants pour le traitement de ces polluants non ou peu biodégradables.

Dans ce volet, nous décrivons certaines généralités sur les métaux lourds et les techniques de leur élimination des eaux usées, définissant plus particulièrement l'adsorption étant

considérée comme un processus qui présente de nombreux avantages en particulier sa viabilité économique par l'utilisation simple et efficace de supports poreux naturels ou synthétiques.

I.8.2 Eléments traces métalliques (métaux lourds)

La convention de Genève désigne par le terme « métaux lourds » les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas metalloïdes caractérisés par une masse volumique supérieure ou égale à 5 g.cm^{-3} . Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq metalloïdes (Srivastava et Majumder, 2008).

Cependant, il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (c'est le cas du zinc par exemple) tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (comme l'arsenic). Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d'« éléments en traces métalliques (*ETM*) » (Chiffolleau et al. 2001).

La plupart des *ETM* ne sont que très faiblement volatils et ne sont pas biodégradables. Ces deux principales caractéristiques confèrent aux *ETM* un grand pouvoir d'accumulation dans tous les compartiments de la biosphère. Ainsi, même si nombre d'entre eux sont indispensables dans les différentes étapes des divers cycles métaboliques (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), l'augmentation de leur concentration dans l'environnement, associée à leur capacité d'accumulation, induisent des risques pour le développement des différents organismes (Baize, 1997).

D'autres métaux lourds tels que Pb, Hg, Ce et Cd sont, en revanche, très toxiques même à l'état de traces (Sirven, 2006).

I.8.3 Les principaux métaux étudiés

Nous avons choisi d'étudier le cuivre et le zinc comme exemple de métaux lourds (polluants métalliques) à cause de leur grande toxicité et en raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines (Annexe 1).

I.8.3.1 Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu, de numéro atomique 29 et de masse atomique $63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Métal de couleur rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydé ou sulfurés.

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau (I.1) cité ci-dessous (Belkhouche, 2006) :

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2562 °C
Etat d'ionisation	1, 2
Energie de la première ionisation	743.5
Energie de deuxième ionisation	1946

Utilisation du cuivre

Le cuivre est un métal très courant de fait de son utilisation dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante telles que la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication des câbles électriques, des toitures et des tuyauteries de gaz (Orozco-Guareño et al. 2010 ; Moradi et al. 2009). Les sels de cuivre (sulfate acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, comme ils sont utilisés dans la fabrication de peintures et de céramiques (Chen et al. 2008).

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc).

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, les quantités de cuivre, rejetées dans la nature par ses industries, ont augmenté et devenues une source polluante pour l'environnement (les eaux, le sol et l'air) (Sampaio et al. 2009).

Effet du cuivre sur la santé

Le cuivre est nécessaire pour la vie humaine comme pour la santé, mais comme tous les autres métaux lourds, l'absorption excessive du cuivre peut entraîner de graves préoccupations toxicologiques (Sampaio et al. 2009 ; Bhattacharyya et Gupta, 2007) telles que des vomissements, l'anémie, l'immunotoxicité et la détérioration du foie et des fonctions pancréatiques. Il peut augmenter le risque d'attraper le cancer des poumons (Yu et al. 2000). Associé au plomb, il semble pouvoir aggraver le risque de la maladie de Parkinson (Gorell et al. 1999).

Effet du cuivre sur l'environnement

Le cuivre représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l'environnement. Il peut diminuer l'activité photosynthétique des plantes et provoque l'altération des branchies des poissons.

Des études scientifiques ont montré qu'une concentration de cuivre supérieure à 25 μL peut menacer la faune et la flore des milieux aquatiques (Wong et al, 2006).

I.8.3.2 Le zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, de numéro atomique 30 et de masse atomique 65,37 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Métal ductile de couleur bleu gris, il réagit avec les bases et les acides au contact de l'air. Il est classé comme le 24^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre.

Dans la nature, le zinc se présente sous forme de minerai de sulfures (ZnS), de carbonates (ZnCO_3) ou de silicates (ZnSiO_4).

Les propriétés chimiques du zinc (IZA, 1997) sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du zinc

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,409 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,11 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	420 °C
Température d'ébullition	907 °C
Etat d'ionisation	2
Energie de la première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹

Utilisation du zinc

La plus grande utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. Environ 90% du zinc est utilisé pour la galvanisation du fer. Le zinc forme aussi des alliages avec d'autres métaux tels que le laiton et le maillechort. De même, les composés du zinc sont employés dans le domaine de peintures, cosmétiques, plastiques et les dispositifs électroniques (Milosavljević et al. 2011 ; Gherbi, 2008).

Effet du zinc sur la santé

Le zinc est un oligo-élément qui est essentiel pour la santé humaine. Il est important pour les fonctions physiologiques des tissus vivants et régule de nombreux processus biochimiques (Fu et Wang, 2011). Cependant, trop de zinc peut causer des problèmes de santé éminents, tels que des crampes d'estomac, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et une anémie. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer une irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales (Oyaro et al. 2007).

Effet du zinc sur l'environnement

De fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompe l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et des verres de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique (Ma et Bonten, 2011 ; Owojori et

al. 2008). La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon) (Matsuzak, 2011).

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zinc en quantité importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique du zinc a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de la biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en zinc (Liu et al, 2005 ; Chang et al, 1992).

I.9 Procédés de traitement des effluents industriels

Aujourd'hui, différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds sont à la disposition des industriels. Même si quelques-unes d'entre elles ont déjà fait leur preuve, les difficultés et les inconvénients rencontrés pour chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques plus avantageuses et au développement des techniques classiques de traitement des effluents industriels. En effet, les axes actuels de recherche s'orientent principalement vers deux tendances : un procédé de coût très bas et des effluents dont la qualité respecte les normes internationales imposées.

Pour cela, les traitements physico-chimiques sont les méthodes les plus répondues industriellement. Ainsi, elles ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche (Kurniawan et al 2006 ; Wang et 2004). On cite à titre d'exemple les techniques de traitement par précipitation (Irawan et al. 2011), extraction liquide-liquide (Jiang et al. 2003), coagulation-floculation (Moghaddam et al. 2010), filtration membranaire (Alventosa-deLara et al. 2012) et l'adsorption (Tofighy et Mohammadi 2011).

L'objectif principal de ces études est l'amélioration de l'efficacité du procédé adéquat à la rétention du maximum d'éléments toxiques tout en cherchant à optimiser les conditions opératoires, qui dépendent principalement des réactions chimiques et des phénomènes physiques.

Dans cet aperçu bibliographique, constituant le troisième et le dernier volet de ce chapitre, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'adsorption, étant donné qu'elle présente plusieurs avantages en terme d'efficacité, manipulation facile, disponibilité de différents adsorbants et haute rentabilité (Keochaiyom et al. 2017 ; Khan et al. 2008). Nous allons utiliser la dite méthode dans ce présent travail de thèse pour étudier le pouvoir adsorbants des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) synthétisés vis-à-vis certains ions métalliques tel que le cuivre et le zinc.

I.9.1 Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide (adsorbant). L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Sun et al. 2016, Savary et Robin, 1964).

I.9.1.1 Adsorption physique ou Physisorption

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction de type physique telles que les forces de Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques. La physisorption est un phénomène réversible, rapide et n'entraîne pas la modification des molécules adsorbées.

I.9.1.2 Adsorption chimique ou Chimisorption

Ce type d'adsorption résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoque un transfert ou mise en commun d'électrons engendrant la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que 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 (Manole Creanga, 2007).

I.9.1.3 Applications

L'adsorption est utilisée en industrie dans les procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant (Reungoat, 2007).

I.9.1.4 Facteur influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite au procédé d'adsorption, la cinétique d'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats.

Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes comme la concentration du polluant en solution, les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment le temps de contact) ou encore les caractéristiques de la solution dont le pH, la température et la force ionique (Wase et Forster, 1997 ; McKay, 1996).

D'autres facteurs comme la solubilité, la structure, la charge et la polarité du polluant influencent également l'adsorption (Crini, Badot, 2008 ; Allen et Koumanova, 2005 ; McKay, 1996).

I.9.1.5 Modélisation des données expérimentales

Les phénomènes d'adsorption étudiés sur des solutions synthétiques peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes. Ces courbes décrivent la relation existante, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité de polluant retenue par gramme d'adsorbant (q_e) et la concentration du même polluant en solution à l'équilibre (C_e) à une température donnée constante (Crini et Badot, 2007 ; Tien, 1994).

Le protocole expérimental pour préparer les échantillons utilisés lors de l'étude des isothermes d'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) est décrit ultérieurement (dans le chapitre V).

Les données expérimentales peuvent être alors modélisées en utilisant des équations mathématiques, dont les plus connues et les plus utilisées sont les équations de Langmuir et de Freundlich (Wong et al. 2016 ; Zhang et Wang, 2010).

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité de polluants adsorbée en fonction de la variation du temps de contact sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des renseignements sur les étapes d'adsorption.

Comme dans le cas des isothermes d'adsorption, les données expérimentales peuvent être modélisées en utilisant des équations mathématiques. Les modèles les plus utilisés sont les modèles de Lagergren (1898), Ho et McKay (1998), Elovich (Elovich et Larionov, 1962), Weber et Morris (1963).

Cependant, Crini (2010, 2006, 2005), Oliveira et Franca (2008), Aksu (2005) et Guibal (2004) ont montré que les équations utilisées pour interpréter les données expérimentales d'adsorption et cinétique restent des équations empiriques et que les résultats et les conclusions dépendent à la fois, non seulement des solutions (type de polluant, concentration...) et les conditions utilisées (température, pH...), mais également des caractéristiques des particules adsorbantes. Crini (2010) a conclu qu'il y a un manque de connaissances des mécanismes d'adsorption, en particulier dans la prise en compte des paramètres expérimentaux, et de leur variation au cours du phénomène d'adsorption.

I.10 Conclusion

Dans le premier volet de ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les hydrogels, leurs méthodes de synthèse, leurs classifications ainsi quelques exemples sur leur domaine d'applications.

Le second volet a été dédié aux métaux lourds et leur impact sur l'environnement et sur l'homme.

Le troisième et le dernier volet de ce chapitre a été consacré aux différentes techniques d'épuration en particulier celle de l'adsorption étant considérée comme une technique efficace rentable et économique.

Références bibliographiques

Achilias, D. S., Siafaka, P. I., “Polymerization kinetics of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels and nanocomposite Materials”, *Processes*, 5, 1-19, **2017**

Aksu, Z., “Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review”. *Biochemical Process*, 40, 997-1026, **2005**

Alemdar, N., “Synthesis of chitosan-based hydrogel by using photopolymerization technique”, *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering*, 17, 391-400, **2016**

Allen, S. J., Koumanova, B., “Decolourisation of water/wastewater using adsorption”, *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 175-192, **2005**

Alventosa-deLara, E., Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Borra-Clar, M. I. I., “Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: optimization of membrane performance”, *Journal of Hazardous Materials*. 209-210, 492-500, **2012**

Anirudhan, T. S., Mohan, A. M., “Novel pH sensitive dual drug loaded-gelatin methacrylate/methacrylic acid hydrogel for the controlled release of antibiotics”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 110, 167-178, **2018**

Azhgozhinova, G. S., Güven, O., Pekel, N., Dubolazov, A. V., Mun, G. A., Nurkeeva, Z. S., “Complex formation of linear poly(methacrylic acid) with uranyl ions in aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 155-159, **2004**

Bai, T., Zhang, P., Han, Y., Liu, Y., Liu, W., Zhao, X., Lu, W., “Construction of an ultrahigh strength hydrogel with excellent fatigue resistance based on strong dipole–dipole interaction”, *Soft Matter*, 7, 2825-2831, **2011**

Baize, D., “Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols : Références et stratégies d'interprétation”, Edition INRA France. Paris, p 408, **1997**

Bajpai, S. K., Bajpai, M., Sharma, L., “Inverse suspension polymerization of poly(methacrylic acid-co-partially neutralized acrylic acid) superabsorbent hydrogels: synthesis and water uptake behaviour”, *Designed Monomers and Polymers*, 10, 181-192, **2007**

Bar-Cohen, Y., “Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges”, Chapter 5, SPIE Press, **2001**

Bassil, M. J. “Muscles Artificiels à Base d'Hydrogel Electroactif ”, Thèse de doctorat, Lyon, France, **2009**

Belkhouche, N., "Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds des extractants organophosphores synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique", Thèse de doctorat, Université de Tlemcen. Algérie, **2006**

Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., "Removal of hazardous metal from water by clays", In : *Hazardous Materials and Wastewater*, Editor Allison A. Lewinsky, Chapter 3, 79-125, **2007**

Bhattarai, N., Gunn, J., Zhang, M., "Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62, 83-99, **2010**

Bradai, M., " Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux polyélectrolytes à base d'hydrogels de poly(styrène sulfonate de sodium-réticulé-tétraethylene glycol diméthacrylate)", Thèse de doctorat, Université d'Es-Sénia- Oran, Algérie, **2018**

Bronzino, J. D., Peterson, D. R., "Molecular, Cellular and Tissue Engineering", *The Biomedical Engineering Handbook*, fourth edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, 87-15, **2015**

Bushetti, S. S., Singh, V., Raju, S. A., Maram, V., "Stimuli sensitive hydrogels: A review", *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*.43, 241-250, **2009**

Cai, Z., Sun, Y., Liu, W., Pan, F., Sun, P., Fu, J., "An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater", *Journal Environmental Science and Pollution Research*, 24, 15882-15904, **2017**

Cartier, S., Horbett, A., Ratner, B. D., "Glucose-sensitive membrane coated porous filters for control of hydraulic permeability and insulin delivery from a pressurized reservoir", *Journal of Membrane Science*, 106, 17-24, **1995**

Chang, A. C., Granato, T. C., Page, A. L., "A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges", *Journal of Environmental Quality*, 21, 521-536, **1992**

Chen, A. H., Liu, S. C., Chen, C. Y., Chen, C. Y., "Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin", *Journal of Hazardous Materials*, 154, 184-191, **2008**

Chiffolleau, J-F., "La contamination métallique", Programme Scientifique Seine-Aval: Ifremer. Chapitre 8, 1-39, **2001**

Chu, L., Xie, R., Ju, X., Wang, W., "Smart Hydrogel Functional Materials", *Chemical Industry Press*, Beijing and Springer Berlin Heidelberg, Chapter12, 275-295, **2013**

Crini, G., Badot, P. M., "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of

recent literature”. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447, **2008**

Crini, G., et Badot, P. M., “Traitement et épuration des eaux industrielles polluées”. Edition Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, p.353, **2007**

Crini, G., “Wastewater treatment by sorption”, in: Sorption Processes and Pollution, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, Chapitre 2, 39-73, **2010**

Crini, G., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085, **2006**

Crini, G., “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”, *Progress in Polymer Science*, 30, 30-70, **2005**

Dadsetan, M., Taylor, K. E., Yong, C., Bajzer, Z., Lu, L., Yaszemski, M. J., “Controlled release doxorubicin from pH-responsive microgels”, *Acta Biomaterials*, 9, 5438-5446, **2013**

Dash, R., Cateto, C. A., Ragauska, A. J., “Synthesis of a co-cross-linked nanocomposite hydrogels from poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid)-polyethylene glycol and nano-fibrillated cellulose”, *Cellulose*, 21, 529-534, **2014**

Davis, N. E., Ding, S., Forster, R. E., Pinkas, D. M., Barron, A. E., “Modular enzymatically crosslinked protein polymer hydrogels for in situ gelation”, *Biomaterials*, 31, 7288-7297, **2010**

Dergunov, S. A., Mun, G. A., “Gamma-irradiated chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as pH-sensitive protein delivery system”. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 65-68, **2009**

Dorski, C. M.; Doyle III, F. J.; Peppas, N. A., “Preparation and characterization of glucose-sensitive P(MAA-g-EG) hydrogels”, *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, Edition ACS: San Francisco, CA, USA, p 281, **1997**

El-Hag, A., Shawky, H. A., Abd El Rehim, H. A., Hegazy, E. A., “Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution”. *European Polymer Journal*, 39, 2337-2344, **2003**

Elovich, S. Y., Larionov, O. G., “Theory of adsorption of nonelectrolyte solution on solid adsorbents. 1. Simplified analysis of the equation of the adsorption isotherm from solutions”, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 11, 191-197, **1962**

Fadzallah, I.A., Majid, S.R, Careem, M.A., Arof, A.K., “A study on ionic interactions in chitosan-oxalic acid polymer electrolyte membranes”, *Journal of Membrane Science*, 463, 65-72, **2014**

Fu, F., Wang, Q., "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", *Journal of environmental management*, 92, 407-418, **2011**

Fu, J., Chen, Y. J., Ju, J. Y., Li, Q. S., An, S. Q., Zhu, H. L., "Treating the dyeing wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethyl ammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant", *Polish Journal of Environmental Studies*, 20, 61-66, **2011**

Garcia, D. M., Escobar, J. L., Noa, Y., Bada, N., Hernaez, E., Katime, I., "Timolol maleate release from pH-sensible poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-methacrylic acid) hydrogels", *European Polymer Journal*, 40, 1683-1690, **2004**

Gherbi, N., "Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par matériaux naturels", Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, **2008**

Gorell, J. M., Johanson, C. C., Rybicki, B. A., Perterson, E. L., Kortsha, G. X., Brown, G. G., Richardson, R. J., "Occupational exposure to manganese, copper, lead, iron, mercury and zinc and the risk of Parkinson's disease". *Neurotoxicology*, 20, 239-247, **1999**

Guibal, G., "Interaction of metal ions with chitosan-based sorbents: a review". *Separation and Purification Technology*, 38, 43-74, **2004**

Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., "Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery". *Drug Discovery Today*, 7, 569-579, **2002**

Guyton, A. C., Hall, J. E., "Secretory functions of the alimentary tract", *Textbook of Medical Physiology*, 815-832, **1998**

Hassan, C. M., Doyle, F. J., Peppas, N. A., "Dynamic behavior of glucose-responsive poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) hydro gels", *Macromolecules*, 30, 6166-6173, **1997**

Hennink, W. E., Nostrum, C. F., "Novel crosslinking methods to design hydrogels", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 13-36, **2002**

Hibbins, A. R., Kumar, P., Choonara, Y. E., Kondiah, P. P. D., Marimuthu, T., du Toit, L. C., Viness Pillay, V., "Design of a Versatile pH-Responsive Hydrogel for Potential Oral Delivery of Gastric-Sensitive Bioactives", *Polymers*, 9, 474-492, **2017**

Ho, Y. S., McKay, G., "A comparaison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 332-340, **1998**

Hoffman, A. S., "Hydrogels for biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18-23, **2012**

Hussain, T., Ranjha, N. M., Shahzad, “Swelling and controlled release of tramadol hydrochloride from a pH-sensitive hydrogel”, *Designed monomers and Polymers*, 14, 233-249, **2011**

Ilgin, I., Ozay, O., “Novel stimuli-responsive hydrogels derived from morpholine: synthesis, characterization and absorption uptake of textile azo dye”, *Iranian Polymer Journal*, 26, 391-404, **2017**

Irawan, C., Kuo, Y. L., Liu, J. C., “Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process”, *Desalination*, 280, 146-151, **2011**

IZA 1997, “Le zinc dans l’environnement”, 2^{ème} édition, document publié par l’association internationale du zinc, 1-18, **1997**

Jiang, H., Tang, Y., Guo, Q. X., “Separation and Recycle of Phenol from Wastewater by Liquid–Liquid Extraction”, *Separation Science and Technology*, 38, 2579-2596, **2003**

Kam, E., Tasdelen, B., Osmanlioglu, E., “Uranyl ion uptake capacity of poly (*N*-isopropylacrylamide/maleic acid) copolymeric hydrogels prepared by gamma rays”, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 618-621, **2012**

Kang, S., Y. Bae, Y., “A sulfonamide based glucose-responsive hydrogel with covalently immobilized glucose oxidase and catalase”, *Journal of Controlled Release*, 86, 115-121, **2003**

Katime, I., Mendizabal. E., “Swelling properties of new hydrogels based on the dimethyl amino ethyl acrylate Methyl Chloride Quaternary Salt with Acrylic Acid and 2-Methylene Butane-1,4-Dioic Acid Monomers in Aqueous Solutions”, *Materials Sciences and Applications*, 1, 162-167, **2010**

Kasgoz, H., Aydin, I., Kasgoz, A., “The effect of PEG(400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels”, *Polymer Bulletin*, 54, 387-397, **2005**

Kasgoz, H., Kasgoz, A., Sahin, Ü, Temelli, T. Y., Bayat, C., “Hydrogels with acid groups for removal of copper(II) and lead(II) ions”, *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 45, 117-124, **2006**

Keochaiyom, B., Wan, J., Zeng, G., Huang, D., Xue, W., Liang Hu, L., Huang, C., Zhang, C., Cheng, M., “Synthesis and application of magnetic chlorapatite nanoparticles for zinc (II), cadmium (II) and lead (II) removal from water solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 824-835, **2017**

Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z. Zhu, Y. G., “Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China”, *Environmental Pollution*, 152, 686-692, **2008**

- Ko, D. Y., Shinde, U.P., Yeon, B., Jeong, B., “Recent progress of in situ formed gels for biomedical applications”, *Progress in Polymer Science*, 38, 672-701, **2013**
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S., “Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals”, *Chemical Engineering Journal*, 118, 83-98, **2006**
- Laffleur, F., “Evaluation of chemical modified hydrogels formulation for topical suitability”, *International Journal of Biological macromolecules*, 105, 1310-1314, **2017**
- Lagergren, S., “Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens”, *Handlingar*, 24, 1-39, **1898**
- Lally, S., Mackenzie, P., LeMaitre, C., L., freemont, T. J., Sauders, B. R., “Micogel particules containing methacrylic acid: pH-triggered swelling behaviour and potential of biomaterial application”, *Journal of Colloid Interface Science*, 316, 367-375, **2007**
- Lavanya, R., Gomathi, T., Vijayalakshmi, K., Saranya, M., Sudha, P.N., Anil, S., “Adsorptive removal of copper (II) and lead (II) using chitosan-g-maleicanhydride-g-methacrylic acid copolymer”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1495-1508, **2017**
- Lee, E., Kim, B., “Smart delivery system for cosmetic ingredients using pH-sensitive polymer hydrogel particles”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 1347-1350, **2011**
- Li, X., Fu, M., Wu, J., Zhang, C., Deng, X., Dhinakar, A., Huang, W., Qian, H., Ge, L., “pH-sensitive peptide hydrogel for glucose-responsive insulin delivery”, *Acta Biomaterialia*, 51, 294-303, **2017**
- Liu, H., probst, A., Liao, B., “Metal contamination of soils and crops affected by the the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)”, *Science of the Total environment*, 339, 153-166, **2005**
- Liu, Y. Y., Liu, W.Q., Chen, W. X., Le Sun, L., Zhang, G. B., “Investigation of swelling and controlled-release behaviors of hydrophobically modified poly(methacrylic acid) hydrogel”, *Polymer*, 48, 2665-2671, **2007**
- Liu, Y. Y., Liu, X. Y., Yang, J. M., Lin, D. L., Chen, X., Zha, L. S., “Investigation of Ag nanoparticles loading temperature responsive hybrid microgels and their temperature controlled catalytic activities”, *Colloids and surfaces A*, 393, 105-110, **2012**
- Lu, Z., Kopeckova, P., Kopecek, J., “Antigen responsive hydrogels based on polymerizable antibody Fab‘ fragment”, *Macromolecular Bioscience*, 3, 296-300, **2003**
- Ma, W. C., Bonten, L. T., “Bioavailability pathways underlying zinc induced avoidance behavior and reproduction toxicity in *Lumbricusrebellus* earthworms”, *Ecotoxicology and*

Environmental Safety, 74, 1721-1726, **2011**

Mahinroosta, M., Farsangi, Z. J., Allahverdi, A., Shakoori, Z., “Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications”, *Materials Today Chemistry*, 8, 42-55, **2018**

Manole Creanga, C., “Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) ”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, **2007**

Marambio, O. G., Sánchez, J., del C. Pizarro, G., Manuel Jeria-Orell, M., Rivas, B. L., “Free radical copolymerization of functional water-soluble poly (maleoylglycine-co-crotonic acid): polymer metal ion retention capacity, electrochemical, and thermal behavior”, *Polymer Bulletin*, 65,701-717, **2010**

Matsuzak, K., “Valisation trial of japan's zinc water quality standard for aquatic life using field data”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1808-1823, **2011**

McKay, G., “Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters”, Edition CRC Press, Boca Raton, USA, 186, **1996**

Milosavljevićet, N. B., Ristic, M. D., Peric-Grujic, A. A., Filipovic, J. M., Strbac, S. B., Rakocevic, Z. L. J., Krusic, M. T. K., “Removal of Cu²⁺ ions hydrogels of chitosan, itaconic acid and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study”, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 388, 59-69, **2011**

Milosavljevićet, N. B., Ristic, M. D., Peric-Grujic, A. A., Filipovic, J. M., Strbac, S. B., Rakocevic, Z. L. J., Krusic, M. T. K., “Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid”, *Journal of hazardous Materials*,192, 846-854, **2011**

Mittal, H., Jindal, R., Kaith, B. S., Maity, A., Ray, S. S., “Flocculation and adsorption properties of biodegradable gum-ghatti-grafted poly(acrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels”, *Carbohydrate Polymers*, 115, 617-628, **2015**

Miyata, T., Asami, N., Uragami, T., “A reversibly antigen-responsive hydrogel”, *Nature*, 399, 766-769, **1999**

Moghaddam, S. S., Alavi Moghaddam, M. R., Arami, M., “Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 651-657, **2010**

Moradi, O., Aghaie, M., Zare, K., Monajjemi, M., Aghaie, H., “The study of adsorption characteristics Cu and Pb ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution”, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 673-679, **2009**

Morales, M. E., Gallardo, V., Clares, B., Garcia, M. B., Ruiz, M. A., "Study and description of hydrogels and organogels as vehicles for cosmetic active ingredients", *Journal of Cosmetic Science*, 60, 627-636, **2009**

Nizam El-Din, H., Abou-Taleb, M. F., El-Naggar, A. W. M., "Metal sorption and swelling characters of acrylic acid and sodium alginate based hydrogels synthesized by gamma irradiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, 2607-2613, **2010**

Oh, J. K., Drumright, R., Seigwart, D. J., Matyjaszewski, K., "The development of microgels/nanogels for drug delivery applications", *Progress in Polymer Science*, 33, 448-477, **2008**

Oliveira, L. S., Franca, A. S., "Low-cost adsorbents from agri-food wastes", in : Columbus Food Science and Technology. Edition New Research. Columbus F, New York, USA, Chapitre 3, 1-39, **2008**

Orozco-Guareño, E., Santiago-Gutiérrez, F., Moran-Quiroz, J. L., Harnandez-Olmos, S. L., Victor, S., del la Cruz, W., Manriquez, R., Gomez-Salazar, S., "Removal of Cu(II) ions from aqueous streams using poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels", *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 583-593, **2010**

Osada, Y., Gong, J. P., Tanaka, Y., "Polymer gels", *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44, 87-112, **2004**

Owojori, O. J., Reinecke, A. J., Rozanov, A. B., "Effect of salinity on partitioning uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*", *Soil Biology and Biochemistry*, 40, 2385-2393, **2008**

Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E. N. M., Gitonga, E., "The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya", *Journal of Food Agriculture and Environment*, 5, 119-121, **2007**

Ozyurek, C., Caykara, T., Kantoglu, O., Guven, O., "Radiation synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-g-tartaric acid) hydrogels and their swelling behaviors", *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 87-93, **2002**

Pal, A., Bajpai, J., Bajpai, A. K., "Poly (acrylic acid) grafted gelatin nanocarriers as swelling controlled drug delivery system for optimized release of paclitaxel from modified gelatine", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 45, 323-333, **2018**

Patel, A., Mequanint, K., "Hydrogels Biomaterials", In Reza Fazel, P., *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, Intech edition, Chapter 14, **2011**

Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H., Zhang, J., "Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology", *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2, 9-29, **2000**

- Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H., Mazidi, R., "Modified carrageenan. 4. Synthesis and behaviour of crosslinkedkC-g-AMPS superabsorbent hydrogel with anti-salt and pH-responsiveness properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 255-263, **2005**
- Qiu Y., Park, K., "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339, **2001**
- Reungoat, J., "Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels", Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, **2007**
- Rivas, B. L., Muñoz, C., "Poly(4-sodium styrenesulfonate-co-4-acryloylmorpholine). Synthesis, Characterization, and Metal Ion Retention Properties", *Separation Science and Technology*, 44, 894-905, **2009**
- Rivas, B. L., Seguel, G. V., "Synthesis, characterization, and properties of polychelates of poly(maleic acid-co-olefin) with Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II)", *Polymer Bulletin*, 46, 271-276, **2001**
- Sahiner, N., Ozay, O., Aktas, N., "Aromatic organic contaminant removal from an aqueous environment by p(4-VP)-based materials", *Chemosphere*, 82, 832-838, **2011**
- Sakthivel, M., Franklin, D. S., Guhanathan, S., "pH-sensitive itaconic acid based polymeric hydrogels for dye removal applications", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 427-432, **2015**
- Sampaio, R. M., Timmers, R. A., Xu, Y., Keesman, K. J., Lens, P. N., "Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 256-265, **2009**
- Savary, A., Robin, S., "Étude de l'adsorption physique par la spectroscopie infrarouge", *Journal de Physique*, 25, 719-724, **1964**
- Shi, X. N., Wang, W. B., Wang, A. Q., "Effect of surfactant on porosity and swelling behaviors of guar gum-g-poly (sodium acrylate-co-styrene)/attapulgit superabsorbent hydrogels", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88, 279-286, **2011**
- Siegel, R. A., Falamarzian, M., Firestone, B. A., Moxley, B.C., "pH-controlled release from hydrophobic/polyelectrolyte copolymer hydrogels", *Journal of Controlled Release*, 8, 179-182, **1988**
- Siracusa, V., Ingrao, C., Giudice, A. L., Mbohwa, C., Dalla-Rosa, M., "Environmental assessment of multilayer polymer bag for food packaging and preservation: An LCA", *Food Research International*, 62, 151-161, **2014**

Sirven, J. B., “Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d’émission sur plasma induit par laser (LIBS) ”, Thèse de doctorat de l’université de Bordeaux1, France, **2006**

Souda, P., Sreejith, L., “Poly (Acrylate -Acrylic acid-co-Maleic acid) hydrogel: A cost effective and efficient method for removal of metal ions from water”, *Separation Science and Technology*, 48, 2795-2803, **2013**

Soykan, C., Delibas, A., Coskun, R., “Copolymers of N-(4-bromophenyl)-2-methacrylamide with 2-hydroxyethyl methacrylate”, *Express Polymer Letters*, 1, 594-603, **2007**

Srivastava, N. K., Majumder, C. B., “Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 1-8, **2008**

Sun, L. M., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M. H., “Adsorption-Aspects théoriques”, *Techniques de l’ingénieur*, **2016**

Tanaka, T., Fillmore, D. J., “Kinetics of Swelling of Gels”, *Journal of Chemical Physics*, 70, 1214-1218, **1979**

Taşdelen, B., Osmanlioglu, A. E., Kam, E., “Cationic dye adsorption by poly(N-isopropylacrylamide/maleic acid) copolymeric hydrogels prepared by gamma rays”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298, 1469-1476, **2013**

Thakur, V. K., Thakur, M. K., “Recent trends in hydrogels based on psyllium polysaccharide: a review”, *Journal of Cleaner Production*, 82, 1-15, **2014**

Tien, C., “Adsoption calculations medeling”, Edition Butterworth-heinemann, Boston, USA, p.244, **1994**

Tofighy, M.A., Mohammadi, T., “Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbonnanotube sheets”, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 140-147, **2011**

Tomic, S. L., Dimitrijevic, S. I., Marinkovic, A. D., Najman, S., Filipovic, J. M., “Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate/ itaconic acid) copolymeric hydrogels”, *Polymer Bulletin*, 63, 837-851, **2009**

Torun, M., Şolpan, D., “The Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Using Poly(N-Vinylpyrrolidone-co-Methacrylic Acid) Hydrogel Adsorbents: Effects of pH and Composition on Adsorption”, *Fibers and Polymers*, 16, 735-743. **2015**

Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., Akil, H. M., “Classification, processing and application of hydrogels: A review”, *Materials Science and Engineering : C*, 57, 414-433, **2015**

K.Wang, Y. T. Hung, N. K. Shamas (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, New Jersey, 3, 141-198, **2004**

Wang, L. Y., Wang, M. J., "Removal of Heavy Metal Ions by Poly(vinyl alcohol) and Carboxymethyl Cellulose Composite Hydrogels Prepared by a Freeze–Thaw Method", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4, 2830-2837, **2016**

Wase, J., Forster, C., "Biosorbents for metal ions", Edition Taylor Francis, Londres, UK, 238, **1997**

Weber, W. J., Morris, J. C., "Kinetic of adsorption on carbon from solution", *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89, 31-59, **1963**

Wong, A., de Oliveira, F. M., Tarley, C. R. T., Sotomayor, M. D-P.T., "Study on the cross-linked molecularly imprinted poly(methacrylic acid) and poly(acrylic acid) towards selective adsorption of diuron", *Reactive and Functional Polymers*, 100, 26-36, **2016**

Wong, N. C., Wong, M. H., Shiu, K. K., Qiu, J. W., "Dependency of copper toxicity to polychaete larvae on algal concentration", *Aquatic Toxicology*, 77, 117-125, **2006**

Wu, S. W., Liu, X., Lee Miller II, A., Cheng, Y. S., Yeh, M. Y., Lu, L., "Strengthening injectable thermo-sensitive NIPAAm-g-chitosan hydrogels using chemical cross-linking of disulfide bonds as scaffolds for tissue engineering", *Carbohydrate Polymers*, 192 308-316, **2018**

Yang, B., Xu, D., Wu, X., Li, Z., Lei, L., Zha, X., "Efficient removal of pentachlorophenol from wastewater by novel hydrophobically modified thermo-sensitive hydrogels", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25 67-72, **2015**

Yang, M., Liu, B., Gao, G., Liu, X. L., Liu, F. Q., "Poly(maleic anhydride-co-acrylic acid)/poly(ethylene glycol) hydrogels with pH- and ionic strength-responses", *Chinese Journal of Polymer Science*, 6, 951-959, **2010**

Yoshioka, H., Mori, Y., Shimizu, M., "Separation and recovery of DNA fragments by electrophoresis through a thermoreversible hydrogel composed of poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide)", *Analytical Biochemistry*, 323, 218-23, **2003**

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L., "The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption-removal of copper", *Journal of Hazardous Material B*, 80, 33-42, **2000**

Zhang, J., Wang, A., "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit/sodium humate composite hydrogel", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, 2379-2384, **2010**

Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., Zeng, G., “New trends in removing heavy metals from wastewater”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100, 6509-6518, **2016**

Rapport-Gratuit.com

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des hydrogels de poly(acide méthacrylique -co-acide maléique)

II.1 Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est de développer de nouveaux matériaux à base d'hydrogels afin de les utiliser en qualité de matériaux adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux industrielles.

Dans ce chapitre, nous avons décrit le protocole expérimental relative à la synthèse d'une nouvelle série d'hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) par réaction de copolymérisation radicalaire.

Les hydrogels synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2 Préparation des hydrogels

Les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique), poly(AMA-MA), ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire en milieu aqueux en utilisant le N,N, méthylène bisacrylamide (MBA) comme agent de réticulation et le persulfate de potassium (KPS) comme initiateur (Garcia et al. 2004). Le taux de l'acide maléique a été varié entre 0 et 5 % en masse. La synthèse est représentée de manière schématique sur la figure II.1 et les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau II.1.

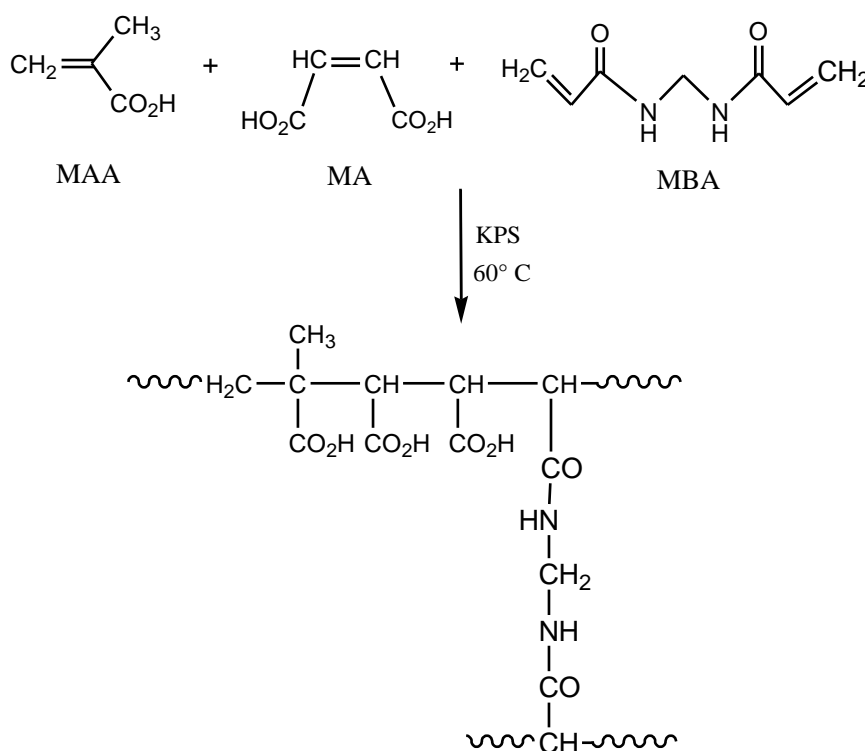


Figure I.1 : Représentation schématique de la synthèse des hydrogels de poly(AMA-MA)

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de copolymérisation radicalaire des hydrogels de poly(AMA-MA)

Hydrogels	AMA (% masse)	MA (% masse)	MBA (% masse)	KPS (% masse)	H ₂ O (mL)	T (°C)	t (h)
PAMA	100	0	1	1	10	60	6
P(AMA-MA1)	99	1	1	1	10		
P(AMA-MA3)	97	3	1	1	10		
P(AMA-MA5)	95	5	1	1	10		

II.3 Caractérisation des hydrogels de poly(AMA-MA)

II.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR

Les analyses de la structure des hydrogels de poly(AMA-MA) synthétisés ont été réalisées dans le laboratoire de chimie des polymères (Université Oran1-Es-sénia) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle Alpha Bruker. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Les attributions des principales bandes d'absorption (figure II.2) sont présentées dans les tableaux II.2 et II.3.

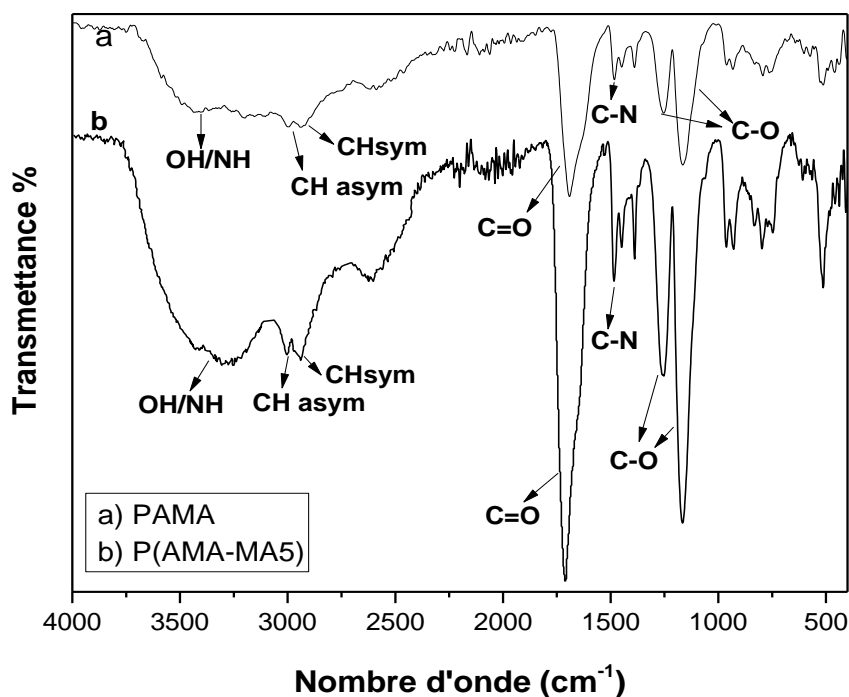


Figure II.2 : Spectres FTIR des hydrogels a) PAMA b) P(AMA-MA5)

Tableau II.2 : Principales bandes d'absorption caractéristiques du PAMA observées par analyse FTIR

Hydrogels	Bandes	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
PAMA	-OH /NH	3100-3600
	-CH	2996 et 2937
	-C=O	1690
	-C-O	1253 et 1162
	-C-N	1482

Le spectre d'absorption FTIR de PAMA (figure II.2, a) montre une large bande caractéristique pour les groupes –OH (-COOH et H₂O lié à l'hydrogel) et NH (provenant du méthyl-bisacrylamide MBA) dans le domaine 3100-3600 cm⁻¹ (Sahiner et Sengel, 2016, Polacco et al. 2000).

Les bandes situées à 2995 et 2937 cm⁻¹ correspondent respectivement au groupement -CH asymétrique et symétrique.

La bande à 1690 cm⁻¹ est attribuée au groupe carbonyle (C=O).

Les bandes à 1253 et 1162 cm⁻¹ correspondent au groupe C-O (Panic et al. 2013 ; Buenger et al. 2012).

La bande à 1482 cm⁻¹ correspond au groupe C-N présent dans le MBA (Souda et Sreejith 2014 ; Marambio et al. 2010).

Tableau II.3 : Principales bandes d'absorption caractéristiques du P(AMA-MA5) observées par analyse FTIR

Hydrogels	Bandes	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
P(AMA-MA5)	-OH /NH	3100-3750
	-CH	2995 et 2940
	-C=O	1705
	-C-O	1254 et 1166
	-C-N	1484

Analysant les bandes d'absorption révélées par le spectre FTIR (figure II.2,b) du l'hydrogel de P(AMA-MA5), nous remarquons la présence d'une large bande intense caractéristique pour les groupes –OH et NH dans le domaine 3100- 3700 cm^{-1} . Cette bande est plus intense que celle observée pour le PAMA. Cela est peut-être due à la présence d'une grande quantité du groupement -COOH dans l'hydrogel de P(AMA-MA5) (l'intensité de la bande OH augmente avec l'augmentation du taux d'acide maléique incorporée) (Souda et Sreejith, 2014 ; Nesic et al. 2016) (voir aussi annexe 2).

Les bandes symétriques et asymétriques observées à 2995 et 2940 cm^{-1} correspondent au groupement (-CH).

La bande intense à 1705 cm^{-1} est attribuée au groupe carbonyle (-C=O) (Anirudhan et Rejeena, 2013).

Les bandes à 1254 et 1166 cm^{-1} correspondent au groupement (-C-O).

La bande à 1484 cm^{-1} correspond au groupe C-N présent dans le MBA (Marambio et al. 2010 ; Souda et Sreejith 2014).

II.3.2 Analyse thermique des hydrogels par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), constitue un instrument utile pour la caractérisation de quelques produits du point de vue des propriétés thermiques. Cette technique apporte des informations utiles sur la stabilité thermique des produits de réaction, et surtout sur la température à laquelle commence leur décomposition thermique, phénomène irréversible qui affecte leurs propriétés et limite le domaine d'utilisation (Wirth et al. 2014 ; Wendlandt, 1986).

Le principe de la thermogravimétrie est basé sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée.

Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500 °C suivant une rampe de 10 °C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10 °C.

Dans ce travail, l'analyse thermogravimétrique des échantillons a été effectuée dans le laboratoire de matériaux (Université Oran1-Es-Senia) sur un appareil de type LABSYS EVO. Les courbes de perte de poids ont été enregistrées sur l'intervalle de température allant de 25 à

700 °C, dans une atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et elles sont présentées sur la figure II.3.

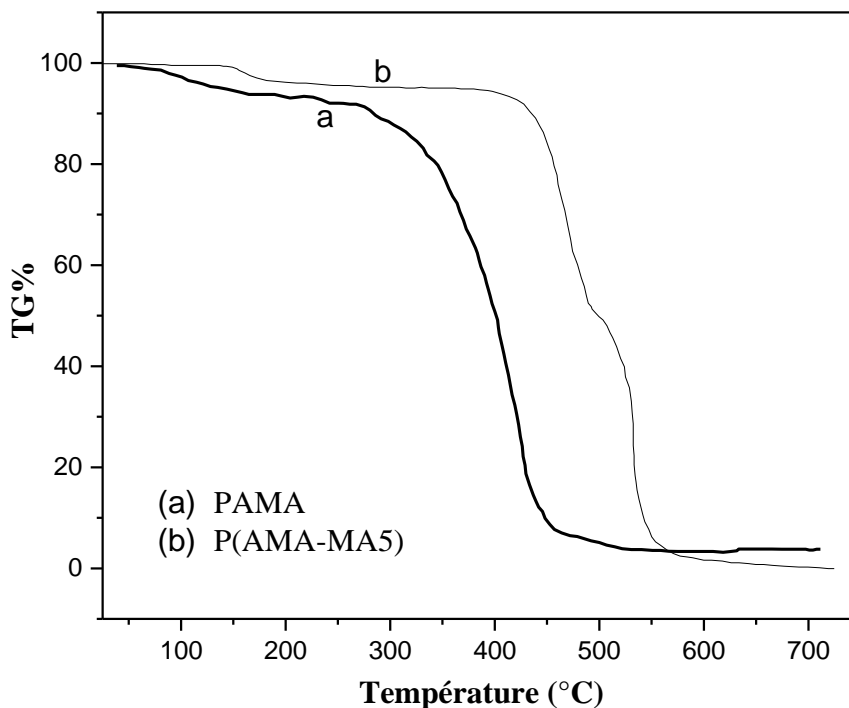


Figure II.3 : Courbes de thermogravimétrie enregistrées pour les hydrogels de :
a) PAMA et b) P(AMA-MA5)

Dans le thermogramme du PAMA (figure II.3,a), une première étape de dégradation thermique apparaît environ à la température de 75 °C. Cela correspond évidemment à l'évaporation de l'eau faiblement liée de l'hydrogel (Wei et al. 2015 ; Podkościelna et al. 2012). Une deuxième étape de dégradation a été observée à 260 °C indiquant une perte de poids importante due vraisemblablement à la décomposition de la structure de l'hydrogel (Soykan et al. 2007 ; Polacco et al. 2000). Au-delà de 450 °C, nous pouvons soupçonner une décomposition complète de l'hydrogel de PAMA en CO et CO₂.

Ces résultats ont une grande cohérence avec ceux obtenus par Sahiner et Sengel, 2016, Bajpai et al. 2012 et Azhgozhinova et al. 2004.

Les hydrogels de P(AMA-MA5) (figure II.3,b) manifestent, aussi, une perte de poids déterminée par l'élimination de l'eau à une température de 150 °C (approximative 5%). Après

cette étape, le P(AMA-MA5) reste stable jusqu'à la température de 395 °C quand une nouvelle étape de dégradation commence, avec une grande perte de masse (jusqu'à 42%). Puis, la dégradation continue enregistrant une autre perte approximative de 50% à une température de 488 °C. Cela peut être expliqué par la décomposition du copolymère en question.

Selon les résultats obtenus, nous pouvons déduire que le P(AMA-MA5) est thermiquement plus stable que le PAMA.

Les résultats relatifs aux taux de dégradation des hydrogels de PAMA et P(AMA-MA5) sont regroupés dans les tableaux II.4 et II.5.

Tableau II.4 : Taux de dégradation de PAMA en fonction de la température

Décomposition thermique du PAMA	Taux de dégradation (%)	Température (°C)
1 ère décomposition	7	75
2 ème décomposition	90	260

Tableau II.5 : Taux de dégradation de P(AMA-MA5) en fonction de la température

Décomposition thermique du P(AMA-MA5)	Taux de dégradation (%)	Température (°C)
1 ère décomposition	5	150
2 ème décomposition	42	395
3 ème décomposition	50	488

II.3.3 Analyse de la morphologie des hydrogels par MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant notamment fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique des matériaux solides. Il est devenu un outil indispensable dans l'exploitation du monde microscopique.

L'analyse de la morphologie de la surface des hydrogels de PAMA et P(AMA-MA5) a été effectuée sur un appareil de type Hirox SH-4000 M du laboratoire des sciences technologies

et génie des procédés LSTGP (USTO). Les clichés sont présentés sur les figures II.4 a et b.

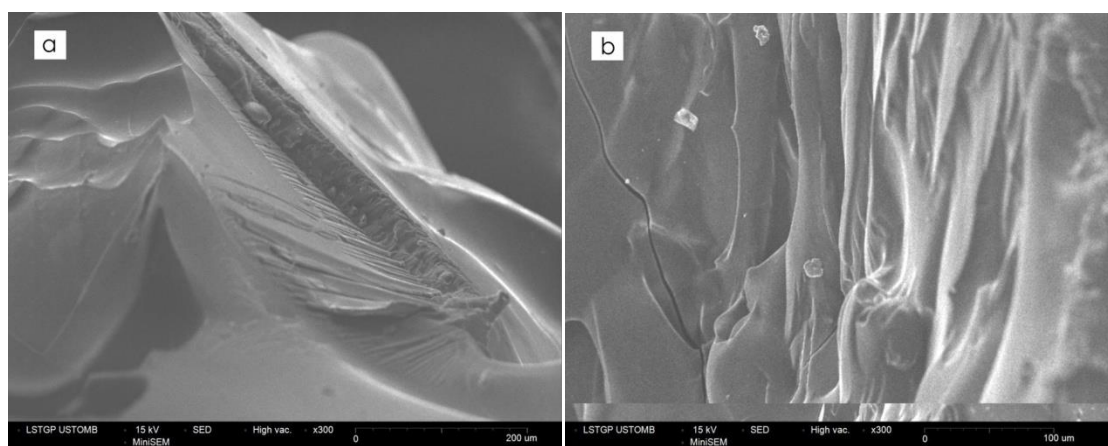


Figure II.4 : Morphologie des hydrogels a) PAMA b) P(AMA-MA5) ($\times 300$)

Les observations en MEB illustrées par la figure (II.4, a et b) révèlent une hétérogénéité de la structure. Le PAMA présente une structure hétérogène en forme relief en la comparant avec celle observée pour le P(AMA-MA5). Ce dernier montre une structure plus au moins poreuse. Nous pouvons donc conclure que la morphologie des hydrogels dépend probablement de leur composition (rapport acide méthacrylique /acide maléique). L'aspect poreux des hydrogels s'accroît avec l'augmentation de la quantité de l'acide maléique incorporée.

II.4 Conclusion

Nous avons préparé une série d'hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) par une copolymérisation radicalaire de l'acide méthacrylique et l'acide maléique en utilisant le KPS comme amorceur et le MEB comme agent réticulant. Le taux de l'acide maléique incorporé a été varié entre 0 et 5% en masse.

L'étude structurale par spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence la structure de ces réseaux d'hydrogels de poly (AMA-MA).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des hydrogels a permis d'étudier leur stabilité thermique. La température de décomposition de PAMA a été enregistrée à 260 °C et celle du P(AMA-MA5) à 395°C. nous pouvons déduire que le P(AMA-MA5) est thermiquement plus stable que le PAMA.

Avant adsorption, l'étude morphologique des hydrogels a montré une hétérogénéité de la surface. Le PAMA a révélé une structure irrégulière en forme de relief, en revanche l'hydrogel de P(AMA-MA5) a montré une structure plus au moins poreuse.

La morphologie des hydrogels dépend probablement de leurs compositions (rapport acide méthacrylique /acide maléique).

Références bibliographiques

Anirudhan, T. S., Rejeena, S. R. “Poly(methacrylic acid-co-vinyl sulfonic acid)-grafted-magnetite/ nanocellulose superabsorbent composite for the selective recovery and separation of immunoglobulin from aqueous solutions”, *Separation and Purification Technology*, 119, 82-93, **2013**

Azhgozhinova, G. S., Olgun Güven, O., Nursel Pekel, N., Dubolazov, A. V., Grigoriy A. Mun, G. A., Nurkeeva, Z. S., “Complex formation of linear poly(methacrylic acid) with uranyl ions in aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278,155-159, **2004**

Bajpai, S.K., Navin, C., Manika, M., “The adsorption removal cationic dye from aqueous solution using poly (methacrylic) hydrogels: Part-I equilibrium studies”, *International Journal of Environmental Sciences*, 2, 1609-1624, **2012**

Buenger, D., Topuz, F., Grol, J., “Hydrogels in sensing applications”, *Progress in Polymer Science*, 37, 1678-1719, **2012**

Garcia, D. M., Escobar, J. L., Bada, N., Casquero, J., Hernaez, E., Katime, I., “Synthesis and characterization of poly(methacrylic acid) hydrogels for metoclopramide delivery”, *European polymer Journal*, 40, 1637-1643, **2004**

Marambio, O. G., Julio Sánchez, Guadalupe del C. Pizarro, Manuel Jeria-Orell, Bernabé L. Rivas, “Free radical copolymerization of functional water-soluble poly(maleoylglycine-co-crotonic acid): polymer metal ion retention capacity, electrochemical, and thermal behavior”, *Polymer Bulletin*, 65,701-717, **2010**

Nesic, A., Panic, V., Ostojic, S., Micic, D., Pajic-Lijakovic, I., Onjia, A., Velickovic, S., “Physical-chemical behavior of novel copolymers composed of methacrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid”, *Materials Chemistry and Physics*, 174, 156-163, **2016**

Panic, V. V.; Madzarevic, Z. P.; Volvov-Husovic, T.; Velickovic, S. J., “Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis”, *Chemical Engineering Journal*, 217, 192-204, **2013**

Podkościelna, B., Bartnicki, A., Gawdzik, B., “New crosslinked hydrogels derivatives of 2-hydroxyethyl methacrylate: Synthesis, modifications and properties”, *Express Polymer Letters*, 6, 759-771, **2012**

Polacco, G., Cascone, M. G., Petarca, L., Peretti, A. “Thermal behaviour of poly(methacrylic acid)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) complexes”, *European Polymer Journal*, 36, 2541-2544, **2000**

Sahiner, N., Sengel, S. B., “Tannic acid decorated poly(methacrylic acid) micro and nanoparticles with controllable tannic acid release and antioxidant properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 508, 30-38, **2016**

Souda, P., Sreejith, L., “Environmental sensitive hydrogel for purification of waste water: part 1: synthesis and characterization”, *Polymer Bulletin*, 71, 839-854, **2014**

Soykan, C., Delibas, A., Coskun, R., “Copolymers of N-(4-bromophenyl)-2-methacrylamide with 2-hydroxyethyl methacrylate”, *Express Polymer Letters*, 9, 594-603, **2007**

Wei, W., Qi, X., Liu, Y., Li, J., Hu, X., Zuo, G., Zhang, J., Dong, W., “Synthesis and characterization of a novel pH-thermo dual responsive hydrogel based on salean and poly(N,N-diethylacrylamide-co-methacrylic acid)”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 136, 1182-1192, **2015**

Wendlandt, W., “Thermal Analysis”, John Wiley and Sons, 3rd Edition, (USA), **1986**

Wirth, E., Guitteny, F., Mathonat, C., “Thermogravimétrie”, Techniques de l'ingénieur, **2014**

Chapitre III

Etude de gonflement des hydrogels de poly(acide méthacrylique-co -acide maléique)

III.1 Introduction

Le gonflement est une des caractéristiques les plus intrigantes des gels. Non seulement ils peuvent absorber des quantités énormes de solvant, mais ils peuvent également changer leur volume de façon contrôlée, selon les propriétés physico-chimiques du gel et de son environnement (Paris et al. 2009 ; Kasgoz et al. 2005). Cette dernière propriété a été largement exploitée pour le développement des hydrogels stimulables, c'est-à-dire des hydrogels dont le taux de gonflement varie en réponse à une variation des conditions environnementales tels que la température, le pH, la force ionique etc. (Pérez et al. 2014 ; Wang et al. 2008 ; Tanaka, 2000).

Grâce à l'étude des propriétés de gonflement des hydrogels dans l'eau ou dans d'autres solvants (Zhang et coll. 2009 ; Ji et coll. 2005 ; Jabbari et Nozari. 1999), Ces réseaux ont connu un champ d'application très vaste dans plusieurs domaines tel que le domaine médical, agricole ou environnemental etc. (Ismi et al. 2015 ; Liu, 2002).

Afin d'évaluer les applications potentielles de nos hydrogels synthétisés, nous avons procédé, dans ce chapitre, à l'étude de leurs propriétés de gonflement dans l'eau.

Les propriétés de gonflement des hydrogels du poly(AMA-MA) ont été exprimées par les taux de gonflement en poids dans l'eau distillée à une température de 25°C. Nous avons ainsi déterminé la cinétique de gonflement de ces hydrogels.

Avant d'étudier les propriétés de gonflement, nous avons donné un petit aperçu de la théorie de gonflement des hydrogels en soulignant les paramètres qui régissent leur état de gonflement.

III.2 Théorie de gonflement

Un réseau immergé dans un bon solvant aura tendance à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre. Or les réseaux sont limités dans leur possibilité de se disperser à cause des liaisons permanentes entre les chaînes. Il s'en suit une compétition entre les forces qui tendent à disperser les chaînes et les forces qui tendent à ramener la conformation moyenne des chaînes dans leur état d'équilibre.

Donc, on peut dire que les propriétés mécaniques des gels sont similaires à celles des caoutchoucs. Ils possèdent une très grande capacité à se déformer tout en étant capable de revenir à l'état initial. Le processus de gonflement/dégonflement est donc réversible (figure III.1).

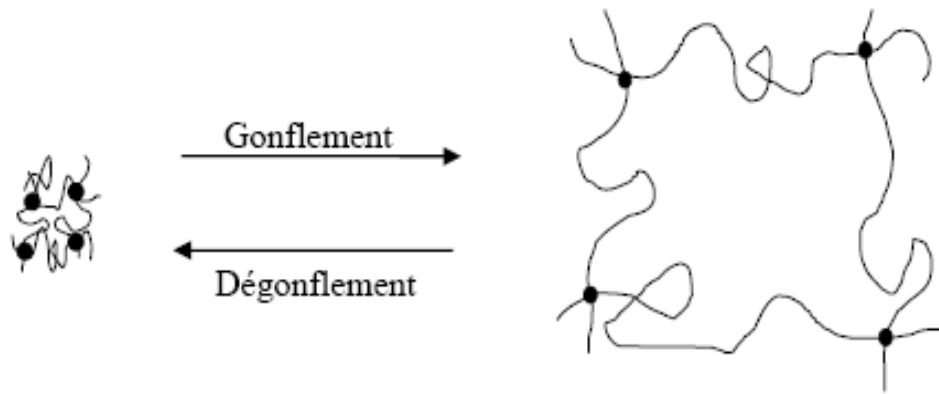


Figure III.1 : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère

III.3 Facteurs influant le gonflement des hydrogels

Il y a trois facteurs qui peuvent influencer le phénomène de gonflement des hydrogels (Panayiotou, 2004 ; Peppas et al. 2000) :

Le taux ou la densité de réticulation est l'un des facteurs les plus importants qui affecte le gonflement des hydrogels. Plus la densité de réticulation est élevée, plus le réseau d'hydrogel est plus serré. La réticulation entrave la mobilité de la chaîne polymère, abaissant ainsi le taux de gonflement.

Structure chimique : La structure chimique du polymère peut également influencer le rapport de gonflement des hydrogels. Les hydrogels contenant plus de groupes hydrophiles ont un degré de gonflement supérieur par rapport à ceux contenant des groupes hydrophobes. Les hydrogels contenant des groupes hydrophobes s'effondrent en présence d'eau, minimiser leur exposition à l'eau. En conséquence, les hydrogels gonflent beaucoup moins par rapport aux hydrogels contenant des groupes hydrophiles.

Agent stimulant : Dans le cas d'hydrogels sensibles à l'environnement, le gonflement peut être affecté par des stimuli spécifiques tels que le pH, la température, la force ionique, ect. (figure III.2).

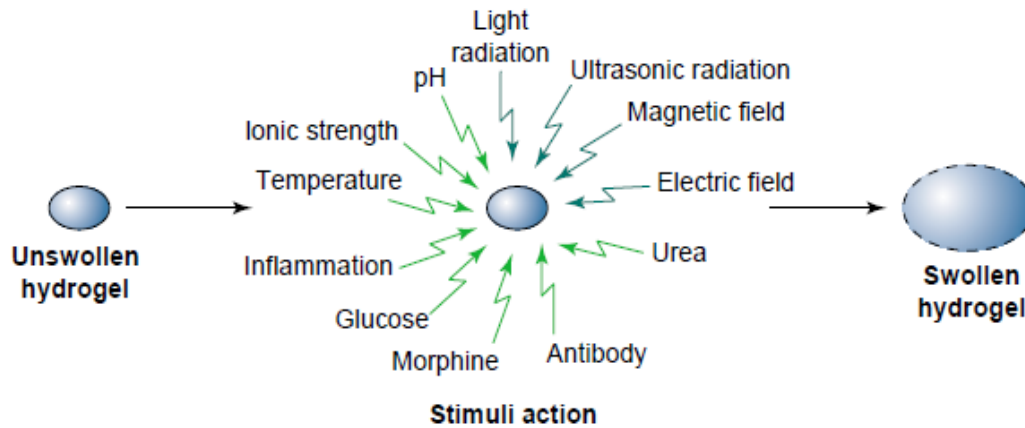


Figure III.2 : Différents stimuli influant le gonflement des hydrogels (Kost, 1999)

Dans le cas des hydrogels sensible au pH, par exemple, Le levier pour une réponse à une variation de pH provient des groupements ionisables sur la chaîne de polymère, dont l'état d'ionisation dépend du pH. Les groupements du type acide ou base faible permettent d'obtenir des hydrogels sensibles au pH (Park et al. 2013 ; Nizam El-Din et al. 2009).

Dans le cas des hydrogels comportant des fonctions acides carboxyliques, le gonflement va augmenter en fonction du pH.

A pH élevé, la présence de groupes ionisés va engendrer la présence de contre-ions mobiles à l'intérieur du gel. Cet excès d'ions mobiles entre le milieu intérieur et extérieur entraînera alors un gonflement de l'hydrogel. On note également que la présence de charges sur la chaîne de polymère implique des répulsions électrostatiques entre les chaînes qui tendent à les étirer (Seddiki et Aliouchen 2017 ; El-Hag Ali et al. 2003 ; Mamytbekov et al. 1999).

III.4 Etude des propriétés de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA)

III.4.1 Taux de gonflement en poids des hydrogels

Le taux de gonflement d'un hydrogel en poids (SR%) (Nesic et al. 2016 ; Huang et al. 2007 ; Ahmad et al. 2004) dans l'eau distillée est déterminé selon l'équation suivante :

$$SR\% = \frac{(m_g - m_s)}{m_s} \times 100 \quad eq(1)$$

m_g : masse de l'hydrogel à l'état gonflé dans l'eau distillée (g)

m_s : masse de l'hydrogel à l'état sec (g).

L'étude, en fonction du temps, de l'effet de l'incorporation de l'acide maléique sur la capacité de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) dans l'eau distillée (pendant 48h à une température de 25°C et à pH= 6,7), nous a permis d'évaluer leur taux de gonflement maximal. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3.

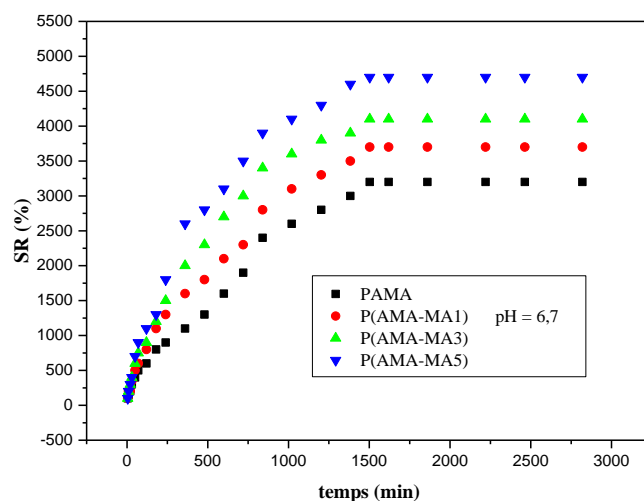


Figure III.3 : Taux de gonflement en poids des hydrogels de poly(AMA-MA), dans l'eau distillée, en fonction du temps de contact ($m_s = 50$ mg, pH = 6,7, $T=25^\circ\text{C}$)

L'évolution au cours du temps des taux de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA), dans l'eau distillée à 25°C, a été également étudié à pH=10 et pH=3. Les résultats sont présentés sur les figures III.4 et III.5.

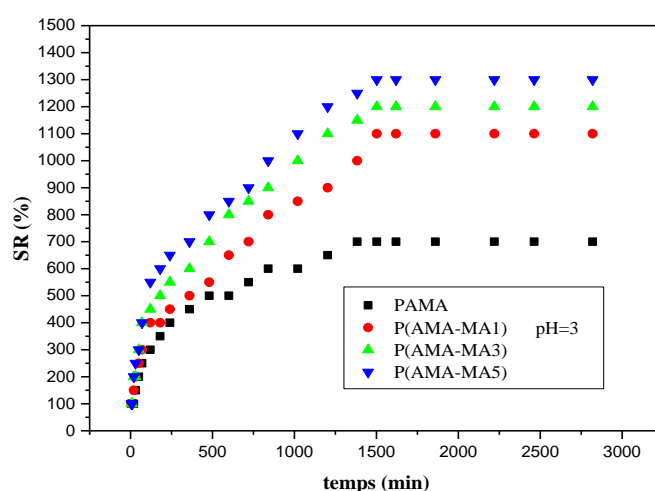


Figure III.4 : Taux de gonflement en poids des hydrogels de poly(AMA-MA), dans l'eau distillée, en fonction du temps de contact ($m_s = 50$ mg, pH = 3, $T= 25^\circ\text{C}$)

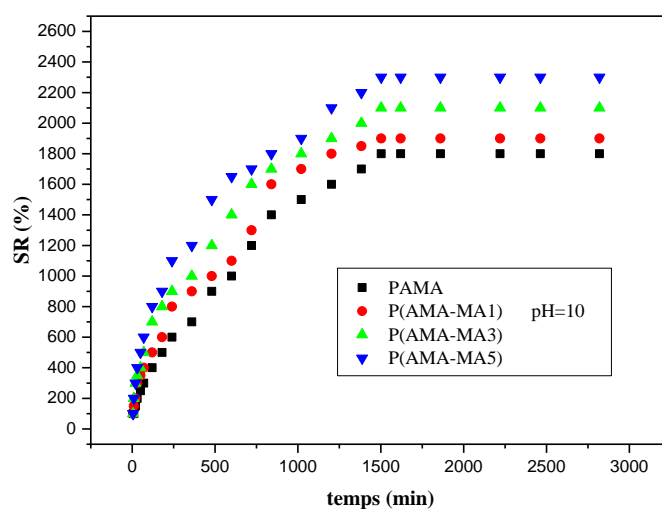


Figure III.5 : Taux de gonflement en poids des hydrogels de poly(AMA-MA), dans l'eau distillée, en fonction du temps de contact ($m_s = 50$ mg, $pH = 10$, $T = 25^\circ C$)

L'examen des courbes des variations des taux de gonflement en fonction du temps montre que les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre, à différents pH (milieu neutre, basique ou acide), sont proportionnelles au taux d'acide maléique incorporé dans chaque hydrogel.

A pH 6,7, l'hydrogel de poly(AMA-MA5) a montré un taux de gonflement plus élevé (4700%) comparé à ceux du P(AMA-MA3) (4100%), P(AMA-MA1) (3700%) PAMA (3200%). De même pour pH= 3 et pH= 10.

Ces résultats peuvent expliquer que le gonflement des hydrogels est favorisé par le caractère fortement hydrophile de l'acide maléique. (Karadag et Saraydin, 2002 ; Karadag et al. 2002). Autrement dit, l'augmentation de la quantité de l'acide maléique (groupement -COOH) incorporée dans l'hydrogel va améliorer son hydrophilie et par conséquent son gonflement.

La figure III.6 montre les clichés de l'hydrogel de P(AMA-MA5) avant et après gonflement.



Figure III.6 : L'hydrogel de P(AMA-MA5) avant et après gonflement

III.4.2 Effet du pH sur le gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA)

Les hydrogels caractérisés par la présence de groupes fonctionnels hydrophiles tels que les acides carboxyliques, les amines, les alcools etc..., peuvent présenter un comportement de gonflement différent dans des solutions de pH différents. Le volume des hydrogels peut subir un changement discontinu pouvant atteindre plusieurs ordres de grandeurs.

Afin d'observer cet effet, les hydrogels de poly(AMA-MA) ont été immergés, pendant 24 h, dans des solutions de pH différents (3, 4, 5,5, 6, 6,7, 7,2, 8 et 10). Le pH du milieu a été ajusté par l'ajout d'une solution de HCl ou de NaOH. Le taux de gonflement maximum a été déterminé une fois l'équilibre atteint. Les résultats obtenus sont portés sur la figure III.7.

La figure III.7 représente la variation, en fonction du pH, du taux de gonflement à l'équilibre des hydrogels de poly(AMA-MA).

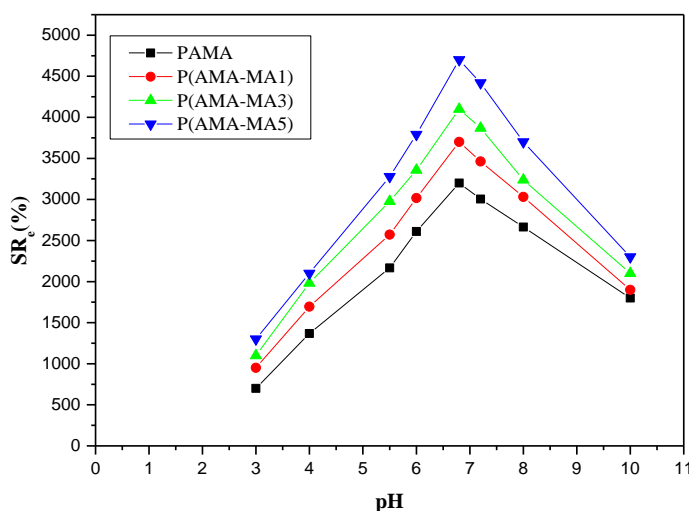


Figure III.7 : Influence du pH du milieu sur le gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) dans l'eau distillée à 25°C

Le tableau III.1 donne les valeurs des taux de gonflement en poids, à l'équilibre, des hydrogels dans l'eau distillée à différents pH (voir aussi annexe 4).

Tableau III.1: Taux de gonflement en poids à l'équilibre des hydrogels de poly(AMA-MA) dans l'eau distillée à différents pH

Hydrogels	MA (% en masse)	T (°C)	SR _e (%) pH=3	SR _e (%) pH=6,7	SR _e (%) pH=10
PAMA	0	25	700	3200	1800
P(AMA-MA1)	1		950	3700	1900
P(AMA-MA3)	3		1100	4100	2100
P(AMA-MA5)	5		1300	4700	2300

Analysant les résultats présentés dans la figure III.7 et le tableau III.1, nous pouvons constater qu'un maximum taux de gonflement a été atteint à pH 6,7 pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA). Cela peut être dû à la dissociation (ionisation) complète des groupements acides présents dans l'acide méthacrylique et l'acide maléique (Souda et Sreejith, 2014 ; Tomic et al. 2007).

À pH acide, les groupes carboxyliques présentent un caractère peu hydrophile en raison de

leur faible ionisation. Donc les hydrogels ayant plus de groupe carboxylique gonflent moins (Kasgoz et al. 2005).

Pour des valeurs de pH supérieures à 6,7, une diminution des taux de gonflement à l'équilibre des hydrogels de poly(AMA-MA) a été observée. Cela peut être expliqué par la formation de l'effet écran dû aux ions de sodium provenant de l'ajout de la soude pour assurer un pH basique. Autrement dit, les ions Na^+ peuvent s'insérer entre les macromolécules et réduire les répulsions électrostatiques entre les groupes carboxylates et par conséquent la capacité du gonflement (Yang et al. 2010 ; Souda et al. 2014).

III.5 Cinétique du gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA)

Afin de contrôler la vitesse de gonflement, Zhao et al. 2012 ont étudié la cinétique de gonflement d'hydrogels. Ils ont ainsi constaté que le gonflement des hydrogels a lieu selon une cinétique d'ordre n.

Nous nous sommes ainsi inspirés des travaux de ces auteurs pour étudier la cinétique de gonflement de nos hydrogels. Dans le but de déterminer si le gonflement de ces hydrogels obéit à une cinétique du premier ordre (Zhao et al. 2008 ; Schott.1992 ; Yilmaz et Pekcan. 1998) ou du second ordre (Mall et al. 2006, Lin et al. 2015), nous avons utilisé les équations respectives :

$$\ln[m_{eq}/(m_{eq} - m_t)] = k_1 t \quad (\text{eq.2})$$

$$1/(m_{eq} - m_t) = k_2 t + 1/m_{eq} \quad (\text{eq.3})$$

k_1, k_2 sont les constantes de vitesse spécifique.

m_t : masse de l'hydrogel à l'état gonflé à l'instant « t ».

m_{eq} : masse de l'hydrogel à l'état gonflé à l'équilibre.

III.5.1 Cinétique de pseudo premier ordre

En considérant l'hypothèse d'un gonflement qui obéit à une cinétique du premier ordre, nous avons tracé les courbes selon l'équation (eq.2). Les résultats obtenus sont interprétés sur les figures (III.8- III.11).

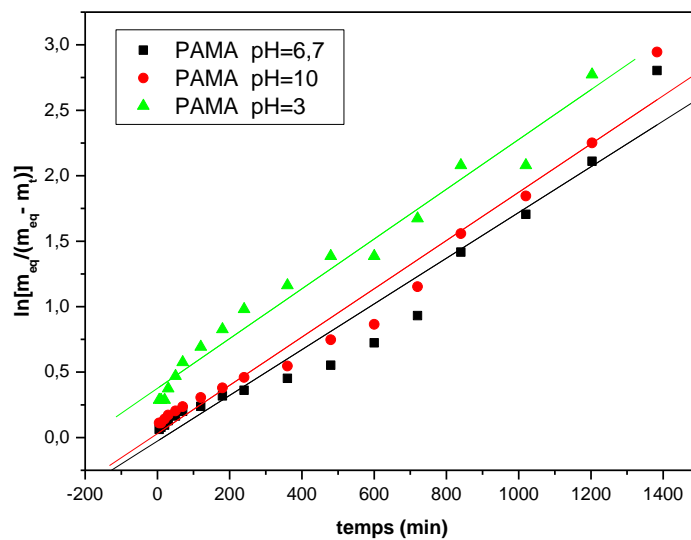


Figure III.8 : Cinétique de gonflement de premier ordre de PAMA à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)

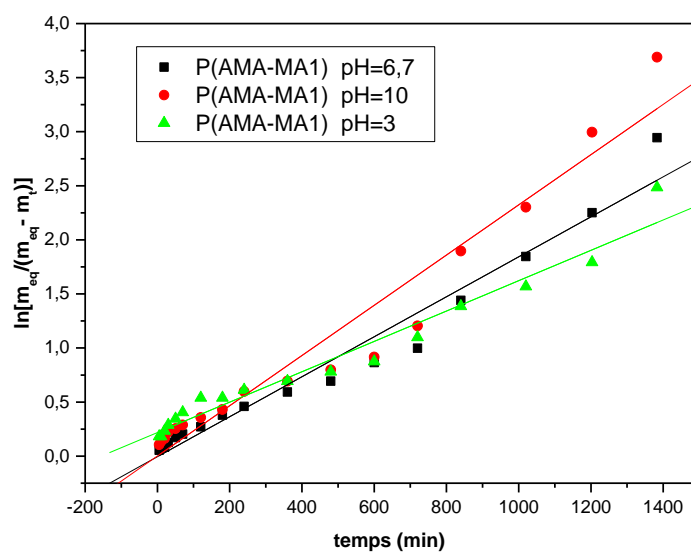


Figure III.9 : Cinétique de gonflement de premier ordre de P(AMA-MA1) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)

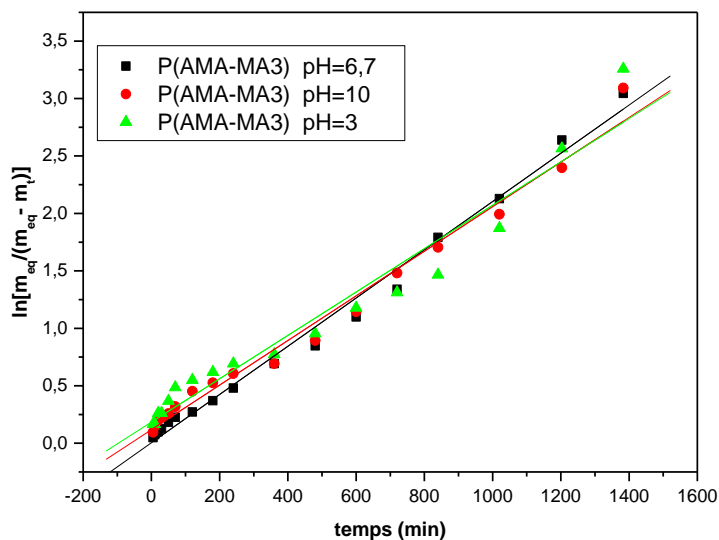


Figure III.10 : Cinétique de gonflement de premier ordre de P(AMA-MA3) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)

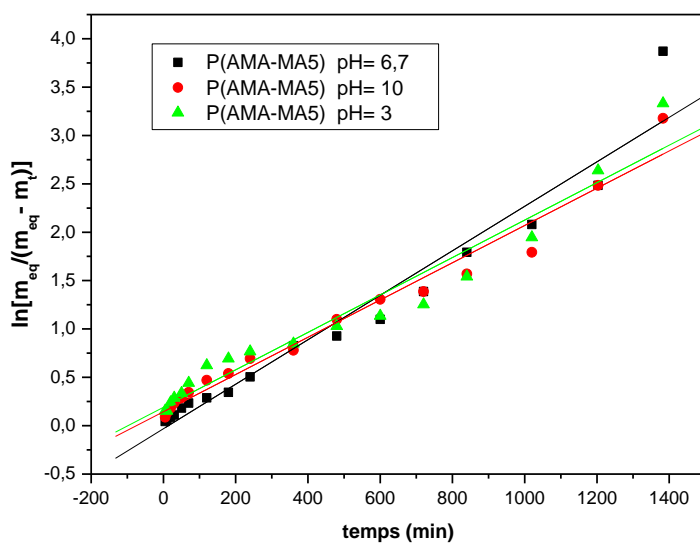


Figure III.11 : Cinétique de gonflement de premier ordre de P(AMA-MA5) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)

A partir des courbes précédentes (figures III.8- III.11), nous avons déterminé les coefficients de corrélation (R^2) ainsi que les constantes de vitesse (k_1) des hydrogels de poly(AMA-MA). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) à différents pH (premier ordre)

Hydrogels	MA (% masse)	pH	$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2
PAMA	0	3	1,90	0,964
		6,7	2,75	0,965
		10	1,87	0,949
P(AMA-MA1)	1	3	3,10	0,965
		6,7	4,85	0,949
		10	7,32	0,964
P(AMA-MA3)	3	3	3,64	0,955
		6,7	5,17	0,980
		10	2,89	0,975
P(AMA-MA5)	5	3	4,19	0,952
		6,7	2,30	0,954
		10	6,93	0,973

Les résultats du tableau III.2 montrent que les coefficients de corrélation de la cinétique de gonflement du premier ordre varient de 0,949 à 0,980 pour l'ensemble des hydrogels. À pH= 6,7, on constate que le gonflement de l'hydrogel de poly(AMA-MA3) obéit à une cinétique d'ordre 1. Cependant pour la majorité des hydrogels, le gonflement ne suit pas une cinétique d'ordre 1 (Roy et De. 2014).

III.5.2 Cinétique de second ordre

Les résultats obtenus avec l'hypothèse d'une cinétique de gonflement de premier ordre, nous ont amenés à vérifier l'hypothèse d'une cinétique de gonflement de second ordre (Dragan et Apopei. 2011). En traçant $1/(m_{eq} - m_t)$ en fonction du (t) de l'équation (eq.3), nous avons obtenus les résultats illustrés par les figures (III.12-III.15).

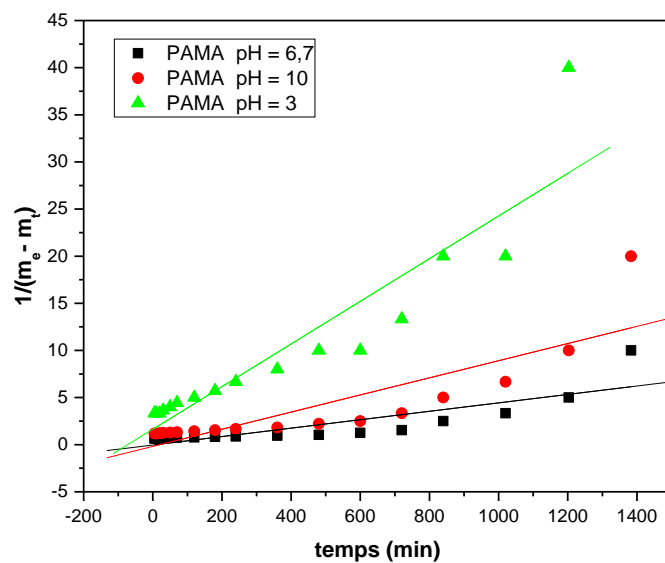


Figure III.12 : Cinétique de gonflement de second ordre de PAMA à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25^\circ\text{C}$)

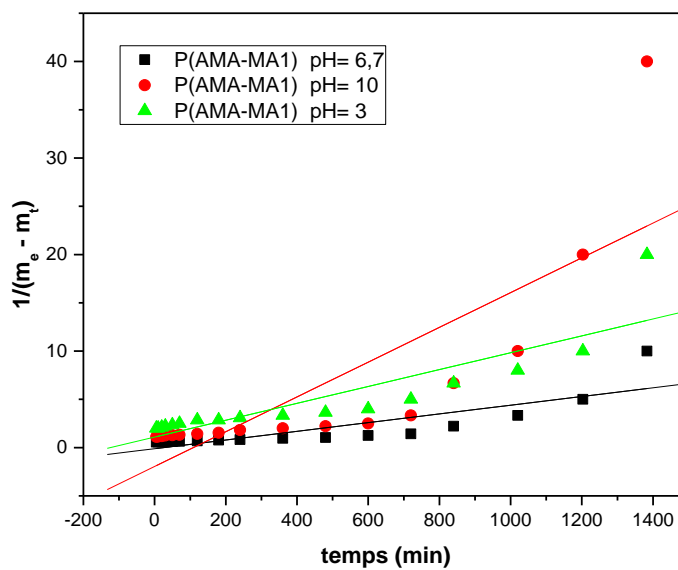


Figure III.13 : Cinétique de gonflement de second ordre de P(AMA-MA1) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25^\circ\text{C}$)

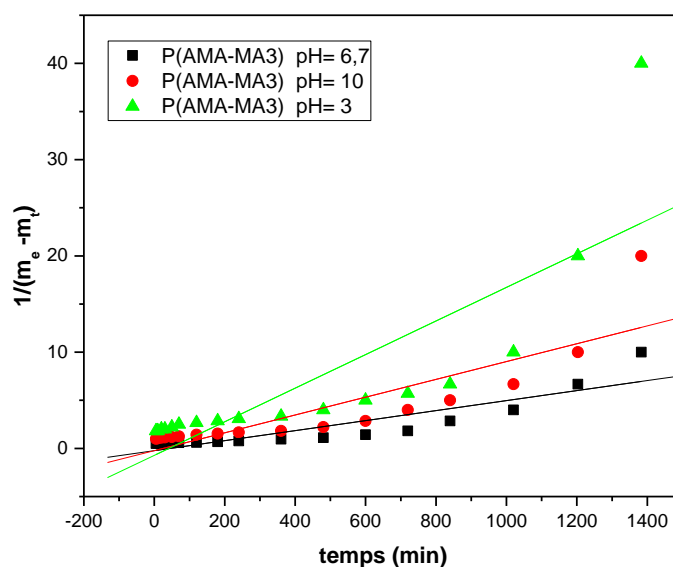


Figure III.14 : Cinétique de gonflement de second ordre de P(AMA-MA3) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)

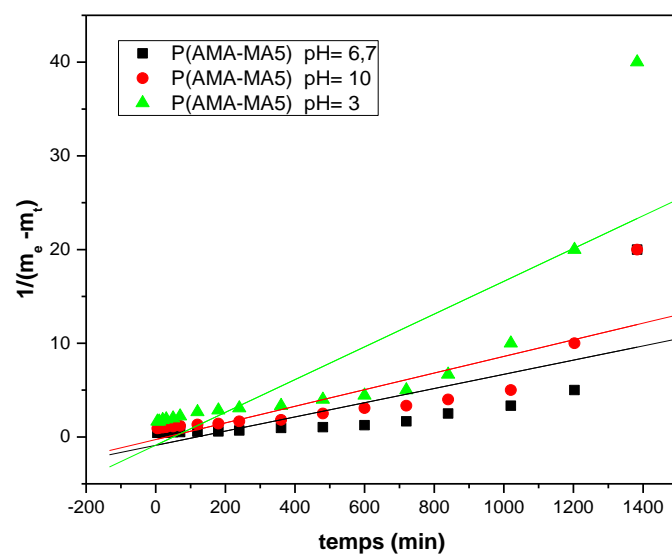


Figure III.15 : Cinétique de gonflement de second ordre de P(AMA-MA5) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25$ °C)

Les paramètres cinétiques de gonflement, déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine des droites $1/(m_{eq} - m_t) = f(t)$, ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont reportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) à différents pH (second ordre)

Hydrogels	MA (% masse)	pH	$k_2 \cdot 10^3$ ($\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$m_{\text{eq,exp}}$ (g)	$m_{\text{eq,cal}}$ (g)	R^2
PAMA	0	3	22,620	0,400	0,809	0,920
		6,7	4,470	1,650	3,940	0,846
		10	9,091	0,950	5,606	0,729
P(AMA-MA1)	1	3	8,482	0,600	1,179	0,769
		6,7	4,510	1,900	2,865	0,846
		10	18,010	1,000	0,510	0,663
P(AMA-MA3)	3	3	17,450	0,650	1,387	0,672
		6,7	5,200	2,100	4,329	0,869
		10	9,250	1,100	1,846	0,750
P(AMA-MA5)	5	3	17,420	0,700	1,342	0,668
		6,7	7,577	2,400	1,123	0,729
		10	8,871	1,200	3,632	0,701

Nous remarquons, selon le tableau III.3, que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 varient de 0,663 à 0,920 pour l'ensemble des hydrogels et, que les écarts relatifs entre les valeurs des masses d'hydrogels calculées à l'équilibre ($m_{\text{eq,cal}}$) et celles trouvées expérimentalement ($m_{\text{eq,exp}}$) sont importants. On peut donc conclure que la vitesse de gonflement de ces hydrogels n'obéit pas à une cinétique de second ordre.

III.5.3 Cinétique de pseudo second ordre

En nous inspirant des résultats des travaux de (Bashir et al. 2016), nous avons été amenés à vérifier l'hypothèse d'une cinétique de gonflement de pseudo second ordre en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{t}{m_t} = \frac{1}{k'_2 m_{\text{eq}}^2} + \frac{1}{m_{\text{eq}}} t \quad (\text{eq.4})$$

k'_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre

A partir de l'équation (eq.4), nous avons tracé les droites $t/m_t = f(t)$ et les résultats sont reportés sur les figures (III.16-III.19).

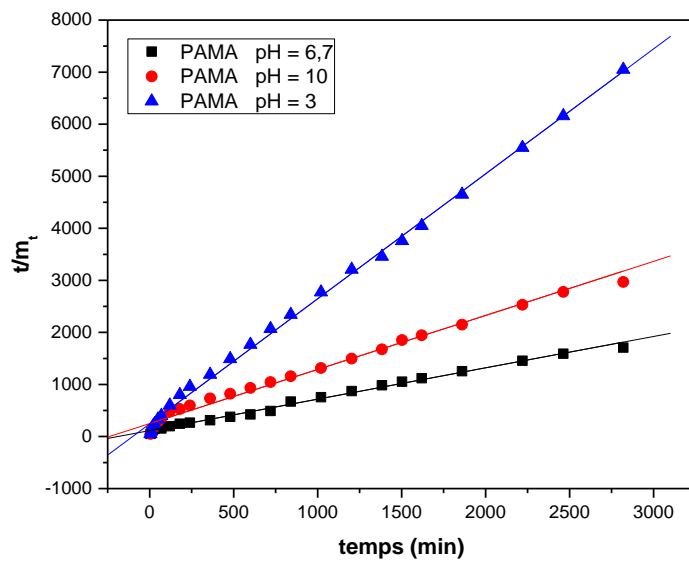


Figure III.16 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de PAMA à pH différents ($m_s = 50 \text{ mg}$; $T = 25^\circ\text{C}$)

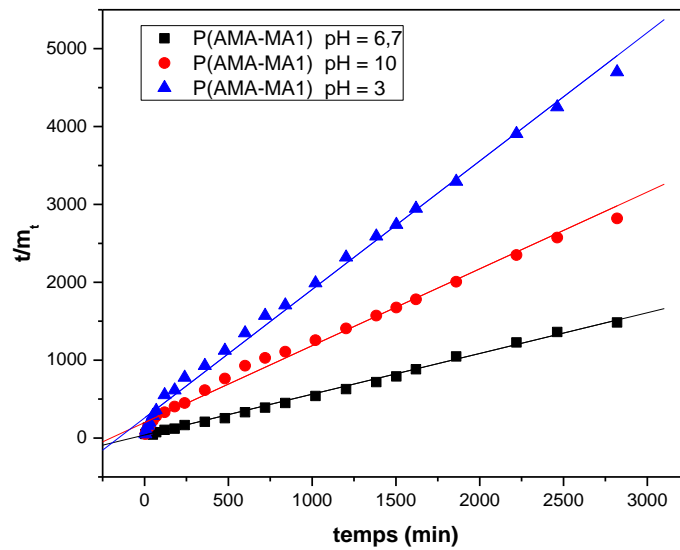


Figure III.17 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de P(AMA-MA1) à différents pH ($m_s = 50 \text{ mg}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

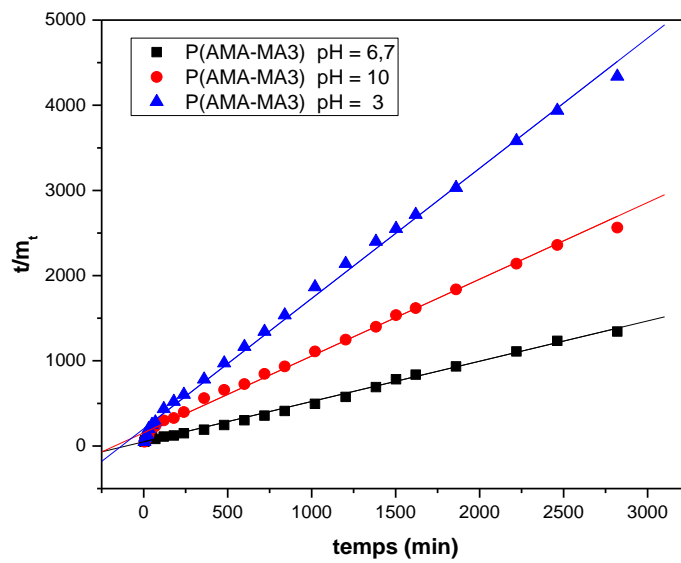


Figure III.18 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de P(AMA-MA3) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25^\circ\text{C}$)

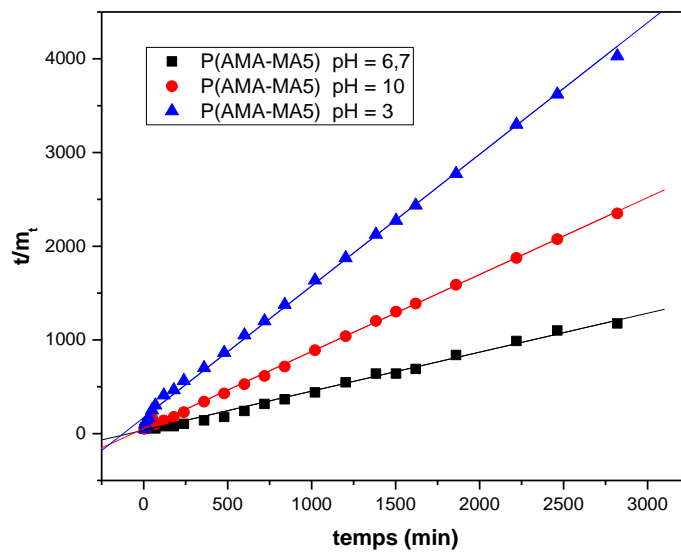


Figure III.19 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre de P(AMA-MA5) à différents pH ($m_s = 50$ mg, $T = 25^\circ\text{C}$)

Nous constatons pour l'ensemble des hydrogels de poly(AMA-MA) que les tracés des courbes $t/m_t = f(t)$ sont linéaires, ce qui peut suggérer que le gonflement de ces hydrogels obéit à une cinétique de pseudo second ordre.

A partir des courbes (figures III.16-III.19), nous avons déterminé les paramètres cinétiques de gonflement ainsi que les coefficients de corrélation. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Paramètres cinétiques de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) à différents pH (pseudo second ordre)

Hydrogels	MA (% masse)	pH	$k'_2 \cdot 10^3$ ($\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$m_{\text{eq}}(\text{exp})$ (g)	$m_{\text{eq}}(\text{cal})$ (g)	R^2
PAMA	0	3	1,023	0,400	0,416	0,997
		6,7	4,326	1,650	1,659	0,997
		10	3,164	0,950	0,963	0,995
P(AMA-MA1)	1	3	2,411	0,600	0,606	0,995
		6,7	4,918	1,900	1,910	0,996
		10	4,492	1,000	1,013	0,992
P(AMA-MA3)	3	3	2,680	0,650	0,654	0,996
		6,7	5,242	2,100	2,116	0,996
		10	4,686	1,100	1,109	0,997
P(AMA-MA5)	5	3	3,055	0,700	0,712	0,998
		6,7	7,131	2,400	2,403	0,999
		10	5,280	1,200	1,217	0,994

Les résultats du tableau III.4 montrent que le système de gonflement des hydrogels synthétisés obéit à la cinétique de pseudo ordre 2 pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA), puisque d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de l'unité (0,99) et d'autre part, les valeurs des masses d'hydrogels calculées à l'équilibre ($m_{\text{eq,cal}}$) concordent avec celles déterminées par pesée ($m_{\text{eq,exp}}$).

III.6 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA), exprimées en taux de gonflement, dans l'eau distillée à différents pH ainsi que leurs cinétiques de gonflement. Les résultats obtenus montrent que :

Les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre, dans l'eau distillée à 25°C et à pH différents, sont proportionnelles au taux d'acide maléique incorporé dans chaque hydrogel. Ces résultats peuvent expliquer que l'augmentation de la quantité de l'acide maléique (groupement -COOH) incorporée dans l'hydrogel va améliorer son hydrophilie et par conséquent son gonflement.

Un maximum taux de gonflement a été atteint à pH 6,7 pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA). Cela peut être dû à la dissociation (ionisation) complète des groupements acides présents dans l'acide méthacrylique et l'acide maléique.

À pH acide, les groupes carboxyliques présentent un caractère hydrophobe en raison de leur faible ionisation.

Pour des valeurs de pH = 10, une diminution des taux de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) a été observée. Cela peut être expliqué par la formation de l'effet écran dû aux ions de sodium provenant de l'ajout de la soude pour assurer un pH basique. Autrement dit, les ions Na^+ peuvent s'insérer entre les macromolécules et réduire les répulsions électrostatiques entre les groupes carboxylates et par conséquent la capacité du gonflement.

Le système de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) synthétisés obéit à la cinétique de pseudo second, puisque d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de l'unité (0,99) et d'autre part, les valeurs des masses d'hydrogels gonflés calculées à l'équilibre ($m_{\text{eq,cal}}$) concordent avec celles déterminées par pesée ($m_{\text{eq,exp}}$).

Références bibliographiques

Ahmad, B., Bashir, S., Nisa, S. U., Huglin, M. B., “Chemically crosslinked N-vinyl-2-Pyrrolidone/2-Hydroxyethyl methacrylate (VP/HEMA) copolymer for the controlled release of cyclic oligopeptide”, *Turkish Journal of Chemistry*, 28, 279-285, **2004**

Bashir, S., Teo, Y. Y., Ramesh, S., Ramesh, K., “Synthesis, characterization, properties of N-succinyl chitosan-g-poly(methacrylic acid) hydrogels and in vitro release of theophylline”, *Polymer*, 92, 36-49, **2016**

Dragan, E. S., Apopei, D. F., “Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes”, *Chemical Engineering Journal*, 178, 252–263, **2011**

El-Hag Ali, A., Shawky, H. A., Abd El Rehim, H. A., Hegazy, E. A., “Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solutions”, *European Polymer Journal*, 39, 2337-2344, **2003**

Hezaveh, H., Muhamad, I. I., “Modification and swelling kinetic study of kappa-carrageenan-based hydrogel for controlled release study”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 182-191, **2013**

Huang, Y., Yu, H., Xiao, C., “pH-sensitive cationic guar gum/poly(acrylic acid) polyelectrolyte hydrogels: swelling and in vitro drug release”, *Carbohydrate Polymers*, 69, 774-783, **2007**

Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E. H., Lebkiri, A., Skalli, A., “Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+})”, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 1060-1067, **2015**

Jabbari, E., Nozari, S., “Synthesis of acrylic acid hydrogel by γ -irradiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution”, *Iranian Polymer Journal*, 8, 263-269, **1999**

Ji, B., Gao, J., Ma, Y. Z., Gu, Z. Q., Liu, G. Q., Xue, H. B., “Manufacture of prosthetic nucleus and analysis of stress relaxation properties”, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 27, 589-592, **2005**

Karadag, E., Saraydin, D., “Swelling of superadsorbent acrylamide/sodium acrylate hydrogels prepared using multifunctional crosslinkers”, *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 6, 863-875, **2002**

Karadag, E., Üzur, Ö. B., Saraydin, D., “Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superadsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels”, *European Polymer Journal*, 38, 11, 2133-2141. **2002**

Kasgoz, H., Aydin, I., Kasgoz, A., "The effect of PEG(400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels", *Polymer Bulletin*, 54, 387-397, **2005**

Kost, J. "Intelligent drug delivery systems", In *Encyclopaedia of Controlled Drug Delivery*, John Wiley & Sons, Editor Mathiowitz, E., 445-459, **1999**

Lin, H., Liu, J., Zhang, K., Fan, Y., Zhang, X., "Dynamic mechanical and swelling properties of maleated hyaluronic acid hydrogels", *Carbohydrate Polymers*, 123, 381-389, **2015**

Liu, W., "Advances in hydrogel", *Polymer Materials Science and Engineering*, 18, 54-57, **2002**

Mall, I. D., Srivastava, V. C., Kumar, G. V. A., Mishra, I. M., "Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278, 175-187, **2006**

Mamytbekov, G.; Bouchal, K.; Ilavsky, M., "Phase transition in swollen gels 26. Effect of charge concentration on temperature dependence of swelling and mechanical behaviour of poly(N-vinylcaprolactam) gels", *European Polymer Journal*, 35, 1925-1933, **1999**

Nesic, A., Panic, V., Ostojic, S., Micic, D., Pajic-Lijakovic, I., Onjia, A., Velickovic, S., "Physical-chemical behavior of novel copolymers composed of methacrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid", *Materials Chemistry and Physics*, 174, 156-163, **2016**

Ninni, L., Ermatchkov, V., Hasse, H., Maurer, G., "Swelling equilibrium of hydrogels of (N-isopropyl acrylamide + anionic and cationic comonomers) in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and modeling", *Fluid Phase Equilibria*, 337, 137-149, **2013**

Nizam El-Din, H. M., El Sayed, A., Ibraheim, D. M., "Synthesis and characterization of hydrogels based on gamma irradiation of acrylic acid and methacrylic acid", *Polymer Composite*, 30, 569-575, **2008**

Panayiotou, M., "Synthesis and characterization of thermoresponsive polymers, hydrogels and microgels, based on poly(N-substituted acrylamides)", Thèse de doctorat, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne, Suisse, **2004**

Park, J. S., Kuang, J., Gwon, H. J., Lim, Y. M., Jeong, S. I., Shin, Y. M., Khil, M. S., Nho, Y. C., "Synthesis and characterization of zinc chloride containing poly(acrylic acid) hydrogel by gamma irradiation", *Radiation Physics and Chemistry*, 88, 60-64, **2013**

Paris, R., Barrales-Rienda, J. M., Quijada-Garrido, I., "Dynamic swelling of hydrogels based on random terpolymers of N-isopropylacrylamide, methacrylic acid and poly(ethylene glycol)

macromonomer”, *Polymer*, 50, 2065-2074, **2009**

Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., Ichkawa, H., “Hydrogels in pharmaceutical formulations”, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 27-46, **2000**

Pérez, E., Fernandez, A., Olmo, R., Teijon, J. M., Blanco, M. D., “pH and glutathion-responsive hydrogel for localized delivery of paclitaxel”, *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 116, 247-256, **2014**

Roy, S. G., De, P., “Swelling properties of amino acid containing cross-linked polymeric organogels and their respective polyelectrolytic hydrogels with pH and salt responsive property”, *Polymer*, 55, 5425-5434, **2014**

Schott, H., “Kinetics of swelling of polymer and their gels”, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81, 467-470, **1992**

Seddiki, N., Aliouche, D., “Synthesis, characterization and rheological behaviour of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 539-547, **2017**

Souda, P., Sreejith, L., “Environmental sensitive hydrogel for purification of waste water: part 1: Synthesis and characterization”, *Polymer Bulletin*, 71, 839-854, **2014**

Tanaka, T., 2000, “Experimental Methods in Polymer Science: Modern Methods in Polymer Research and Technology”, Academic Press, New York. p.604, **2000**

Tomic, S., Micic, M., Filipovic, J., Suljovrucic, E. H., “Swelling and thermodynamic studies of temperature responsive 2-hydroxyethyl methacrylate/ Itaconic acid copolymeric hydrogels prepared via gamma radiation”, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1390-1394, **2007**

Wang, B., Xu, X. D., Wang, Z. C., Cheng, S. X., Zhang, X. Z., Zhuo, R. X., “Synthesis and properties of pH and temperature sensitive P(NIPAAm-co-DMAEMA) hydrogels”, *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 64, 34-41, **2008**

Yang, M., Liu, B. T., Gao, G., Liu, X. L., Liu, F. Q., “Poly(maleic anhydride-co-acrylic acid)/poly(ethylene glycol) hydrogels with pH- and ionic strength-responsives”, *Chinese Journal of Polymer Science*, 28 951-959, **2010**

Yilmaz, Y., Pekcan, Ö., “In situ fluorescence experiments to study swelling and slow release kinetics of disc-shaped poly (methyl methacrylate) gels made at various crosslinker densities”, *Polymer*, 39, 5351-5357, **1998**

Zhao, S., Zhou, F., Li, L., Cao, M., Zuo, D., Liu, H., “Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites”, *Composites: Part B*, 43, 1570-1578, **2012**

Zhang, D. K., Wang, D. G., Duan, J. J., Ge, S. R., “Research on the Long Time Swelling Properties of Poly (vinyl alcohol)/Hydroxyl apatite Composite Hydrogel”, *Journal of Bionic Engineering*, 6, 22-28, **2009**

Zhao, Z. X., Li, Z., Xia, Q. B., Bajalis, E., Xi, H. X., Lin, Y. S., “Swelling/deswelling kinetics of PNIPAAm hydrogels synthesized by microwave irradiation”, *Chemical Engineering Journal*, 142, 263-270, **2008**

Chapitre IV

Adsorption des ions métalliques par les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique)

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié la capacité de rétention des ions de cuivre et de zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) et leur degré d'affinité vis-à-vis ces deux métaux.

L'influence des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal et la composition du l'adsorbant sera également examinée afin de montrer l'impact de chaque paramètre indépendamment sur la capacité d'adsorption des ions métalliques.

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions métallique sur les hydrogels sera, aussi, effectuée afin de nous permettre de préciser l'ordre de la réaction.

IV.2. Etude de l'adsorption des métaux par les hydrogels de poly(AMA-MA)

IV.2.1 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant au temps « t ». Elle est généralement exprimée par la relation suivante (Panic et al. 2013 ; Jang et al. 2008) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (eq.1)$$

Où :

q_t : La capacité d'adsorption au temps t (mg/g),

C_0 : La concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/L),

C_t : La concentration de la substance adsorbée dans la solution à l'instant « t » (mg/L),

V : Le volume de la solution (mL),

m : La masse de l'adsorbant (g).

Par analogie, la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_e (mg/g), est calculée à partir de la même relation (eq.1) (Anirudhan et Rejeena, 2013 ; Rorrer et al. 1993).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (eq.2)$$

C_e est la concentration à l'équilibre de la substance adsorbée dans la solution (mg/L).

IV.2.2 Etude de l'effet de différents paramètres sur l'adsorption des métaux

L'étude de l'influence des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal et la composition du l'adsorbant a été effectuée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment sur la capacité d'adsorption des ions métalliques par les hydrogels de poly(AMA-MA).

IV.2.2.1 Effet du pH

Etant donné la variété des valeurs de pH rencontrées dans les effluents industriels, l'étude de l'influence de ce paramètre sur les capacités d'adsorption est une nécessité (Lavanya et al. 2017 ; Bayramoglu et Arica, 2011 ; Kök Yetimoglu et al. 2007). L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 3 à 7. Cette étude a pour but de déterminer le pH qui correspond au maximum de rétention des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA).

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre « METROHM ». Des échantillons de masse égale à 20 mg des hydrogels synthétisés ont été mélangés, individuellement, dans 20 mL de solutions ioniques du zinc et du cuivre de concentration de 5mg/L. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs suivantes : 3 ; 4 ; 5 ; 5,5, 6 et 7 en ajoutant soit du HNO₃ ou NaOH (0,1 et 0,05 N). Les mélanges ont été ensuite agités à une vitesse de 120 tr/min pendant 24h à température ambiante.

Les concentrations résiduelles des ions métalliques (zinc et cuivre) ont été déterminées par spectromètre ICP « Thermo Scientific ICAP 6000 series » respectivement à la longueur d'onde λ_{\max} 213,8 nm et 224,7 nm. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures IV.1 et IV.5.

IV.2.2.2 Effet du temps de contact

Cette étude a pour objectif de définir la durée nécessaire de mise en contact des hydrogels avec les solutions ioniques pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La capacité d'adsorption, q_t (mg/g), a été calculée par l'équation (eq.1).

Les courbes représentant la variation de la capacité de sorption des ions du cuivre et du zinc en solution en fonction du temps sont données par les figures IV.2 et IV.6.

IV.2.2.3 Effet de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant peut aussi avoir une influence assez importante sur la capacité de rétention des hydrogels utilisés comme adsorbants (Moradi et al. 2009 ; Bajpai et Johnson, 2005).

Des valeurs de concentration de 5, 10, 30, 200 et 400 mg/L ont été considérées et les résultats sont reportés sur les figures IV.3 et IV.7.

IV.2.2.4 Effet de la composition d'hydrogel

L'étude de la composition d'hydrogel est un paramètre qui peut avoir une influence assez importante sur la capacité de rétention des polluants par les hydrogels (Moradi et al. 2009). Les figures IV.4 et IV.8 représentent la capacité d'adsorption des ions du cuivre et du zinc en fonction de la composition des hydrogels de poly(AMA-MA).

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1 Elimination du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

IV.3.1.1 Effet du pH

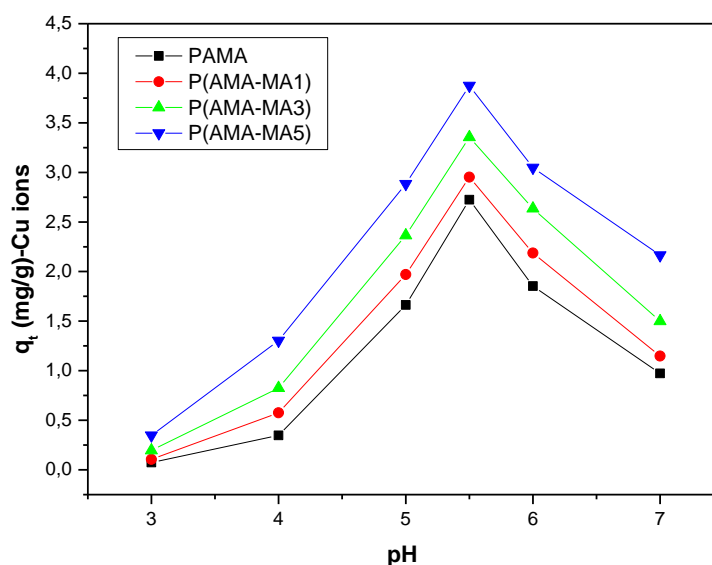


Figure IV.1: Effet du pH sur l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($C_0=5\text{mg/L}$, 120t/min , $T=25^\circ\text{C}$)

Tableau IV. 1 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Hydrogels	pH= 3 q_e (mg/g)	pH= 4 q_e (mg/g)	pH= 5 q_e (mg/g)	pH= 5,5 q_e (mg/g)	pH= 6 q_e (mg/g)	pH= 7 q_e (mg/g)
PAMA	0,074	0,348	1,663	2,724	1,854	0,972
P(AMA-MA1)	0,106	0,575	1,970	2,952	2,187	1,147
P(AMA-MA3)	0,196	0,826	2,365	3,355	2,636	1,499
P(AMA-MA5)	0,348	1,303	2,884	3,875	3,048	2,165

Les résultats illustrés sur la figure IV.1 et le tableau IV.1 montrent que le taux d'élimination du cuivre augmente avec l'augmentation du pH du milieu pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA) jusqu'au pH 5,5 où un maximum de rétention des cations cuivreux a été réalisé.

Au-delà de pH 5,5, une diminution de la capacité d'adsorption a été observée ce qui est probablement dû à la précipitation du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Milosavljević et al. 2011 ; Abollino et al. 2003). A pH acide, l'adsorption est faible. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des $[\text{H}^+]$ est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des $[\text{H}^+]$, avec les ions Cu^{2+} pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé négativement. Donc il y'a une répulsion électrostatique entre les cations Cu^{2+} et la surface qui a acquis une charge positive (Pang et al. 2011).

Nous pouvons déduire que la meilleure valeur du pH pour réaliser un maximum de rétention des ions du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) se situe aux alentours du pH 5,5.

IV.3.1.2 Effet du temps de contact

L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps (figure IV.2) présente, pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA), une évolution rapide dans les premières minutes de contact entre la solution du cuivre et les hydrogels. Puis, cette évolution se ralentit pour atteindre un régime stationnaire vers 300 min pour les hydrogels de PAMA et P(AMA-MA1) et 240 min pour les hydrogels de P(AMA-MA3) et P(AMA-MA5).

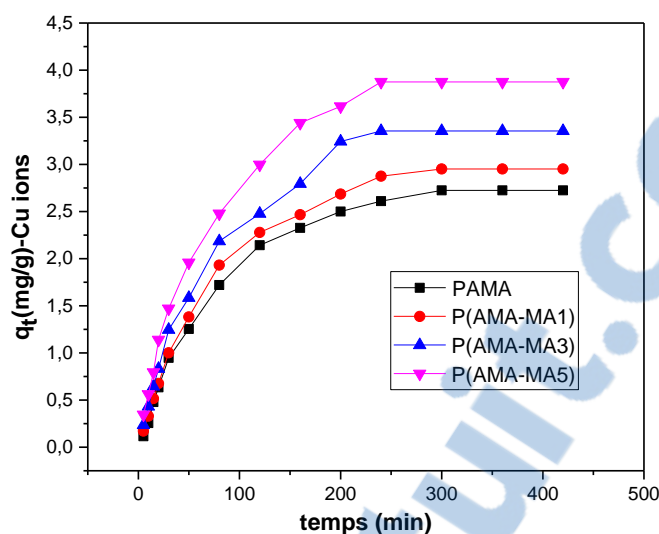


Figure IV.2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20$ mg, $C_0 = 5$ mg/L, 120 t/min, $pH = 5,5$, $T=25^\circ\text{C}$)

IV.3.1.3 Effet de la composition d'hydrogel

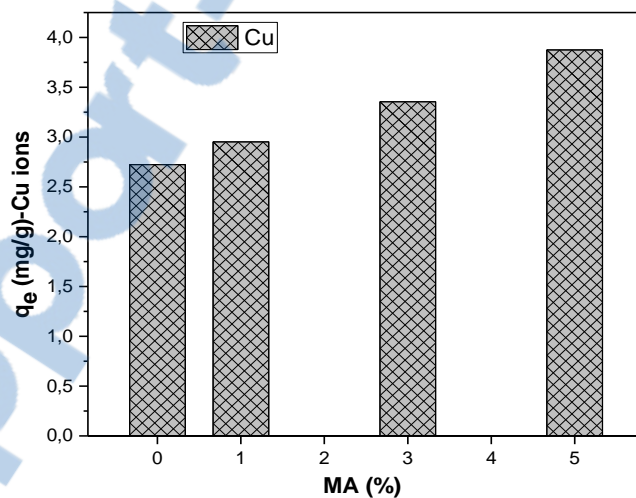


Figure IV.3 : Effet de la composition d'hydrogel sur l'adsorption du cuivre ($m = 20$ mg, $C_0 = 5$ mg/L, $pH = 5,5$, 120 t/min, $T=25^\circ\text{C}$)

La figure IV.3 montre l'influence de la capacité d'adsorption du cuivre en fonction de la quantité de l'acide maléique. Les résultats montrent que la capacité de rétention des ions de zinc augmente considérablement avec l'augmentation de l'acide maléique incorporé dans les hydrogels.

IV.3.1.4 Effet de concentration initiale du cuivre

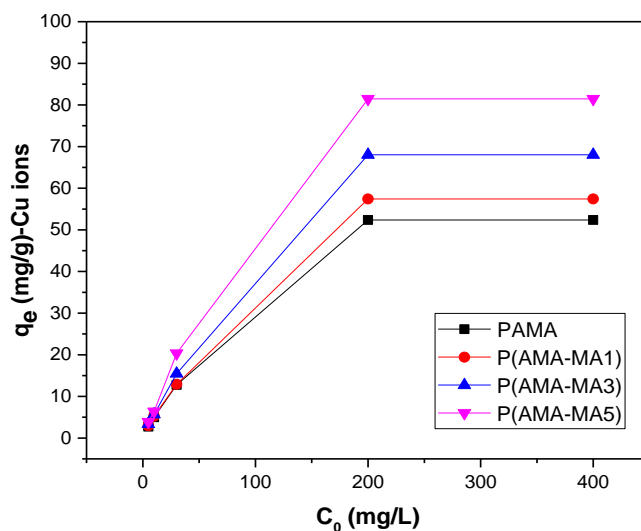


Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20$ mg, 120 t/min, $pH = 5,5$, $T=25$ °C)

L'examen de la courbe (figure IV.4) montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution métallique (cuivre) jusqu'à atteindre le palier de saturation à 200 mg/L et ce, pour les quatre hydrogels étudiés. Cela est probablement dû à la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption (Cozmuta et al. 2005).

Les capacités de rétention du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) en fonction de la concentration initiale des ions du cuivre dans le milieu aqueux sont résumées dans le tableau IV.2. Le taux de rétention maximal a atteint 52, 57, 68, 81 mg/g respectivement pour le PAMA, P(AMA-MA1), P(AMA-MA3) et le P(AMA-MA5).

Tableau IV.2 : Capacités maximales de rétention du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) en fonction de la concentration initiale du cuivre (pH=5,5; T=25°C)

Hydrogels	MA (% masse)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
PAMA	0	5	2,276	2,724
		10	5,004	4,993
		30	17,233	12,767
		200	147,640	52,360
		400	347,640	52,360
P(AMA-MA1)	1	5	2,048	2,952
		10	4,756	5,244
		30	17,070	12,930
		200	142,571	57,429
		400	342,571	57,429
P(AMA-MA3)	3	5	1,645	3,355
		10	4,345	5,655
		30	14,540	15,460
		200	131,965	68,035
		400	331,965	68,035
P(AMA-MA5)	5	5	1,125	3,875
		10	3,625	6,375
		30	9,670	20,330
		200	118,537	81,463
		400	318,537	81,463

IV.3.2 Elimination du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

IV.3.2.1 Effet du pH

Les résultats de la figure IV.5 ont montré une influence considérable du pH sur la capacité de rétention du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA). Nous remarquons que le taux d'élimination du zinc augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum à un pH de 5,5 puis décline rapidement. Les valeurs des capacités de rétention du zinc sont reportées dans le tableau IV.3.

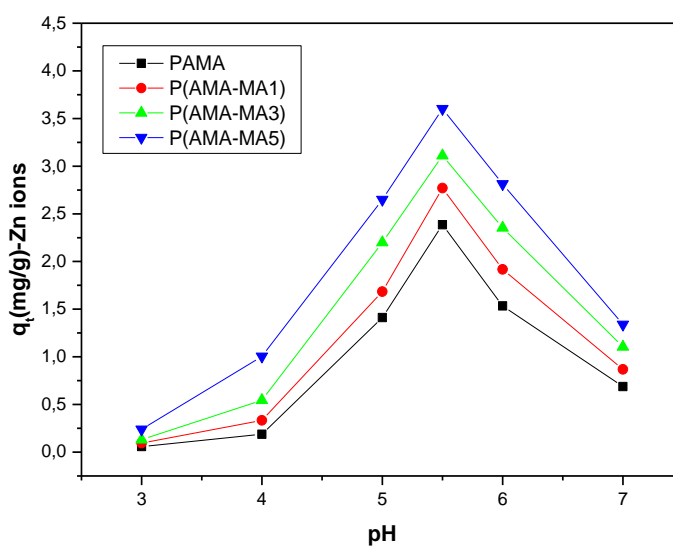


Figure IV.5 : Effet du pH sur l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($C_0=5$ mg/L, 120 t/min, $T=25$ °C)

Tableau IV.3 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Hydrogels	pH=3 q_e (mg/g)	pH=4 q_e (mg/g)	pH=5 q_e (mg/g)	pH=5,5 q_e (mg/g)	pH=6 q_e (mg/g)	pH=7 q_e (mg/g)
PAMA	0,058	0,188	1,411	2,385	1,534	0,688
P(AMA-MA1)	0,094	0,333	1,684	2,771	1,917	0,869
P(AMA-MA3)	0,131	0,545	2,200	3,111	2,354	1,104
P(AMA-MA5)	0,239	1,004	2,649	3,602	2,813	1,339

Selon Jiang et al. 2013, à pH acide, la concentration en ions H^+ est élevée en solution, ce qui augmente la concurrence entre les cations du zinc et les ions H^+ pour occuper les sites libres. En effet, à des valeurs de pH élevées, la fixation diminue fortement à cause de la précipitation des ions métalliques, sous forme d'hydroxydes $Zn(OH)_2$ (Milosavljevic et al. 2011 ; Benaissa et Abollino et al. 2003 ; Benguella, 2002).

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que la meilleure valeur du pH pour réaliser un maximum de rétention des ions du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) se situe aux alentours du pH 5,5.

Des études similaires sur l'élimination du cuivre et du zinc par les hydrogels ont montré le même effet du pH (Samadi et al. 2017 ; Milosavljevic et al. 2011).

IV.3.2.2 Effet du temps de contact

L'examen de la courbe (figure IV.6) illustrant l'évolution de la capacité d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) en fonction du temps a montré une forte augmentation de la capacité d'élimination du zinc par les hydrogels dans les premières minutes de contact. Puis, cette évolution se ralentit pour atteindre son maximum à 240 min pour les hydrogels de P(AMA-MA3) et P(AMA-MA5) et 300 min pour les hydrogels de PAMA et P(AMA-MA1).

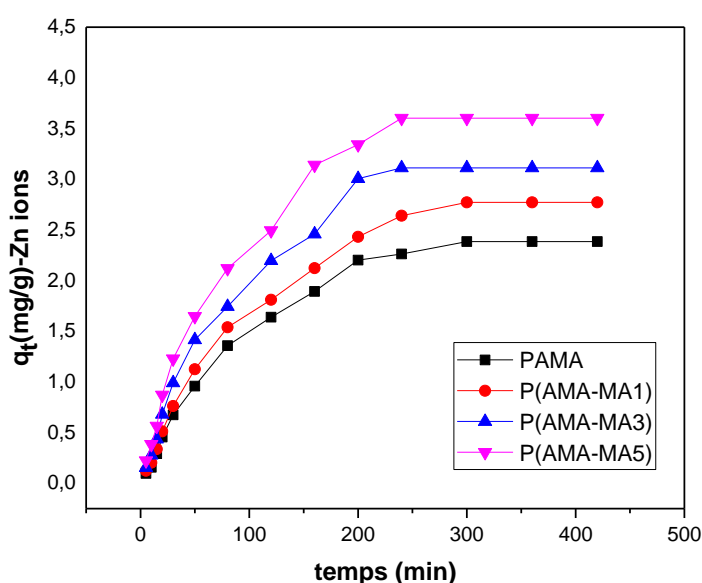


Figure IV.6 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20 \text{ mg}$, $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, 120 t/min , $\text{pH} = 5,5$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

IV.3.2.3 Effet de la composition d'hydrogel

La figure IV.7 montre l'influence de la capacité d'adsorption du zinc en fonction de la quantité de l'acide maléique. Les résultats montrent que la capacité de rétention des ions de zinc augmente considérablement avec l'augmentation de l'acide maléique incorporé dans les hydrogels.

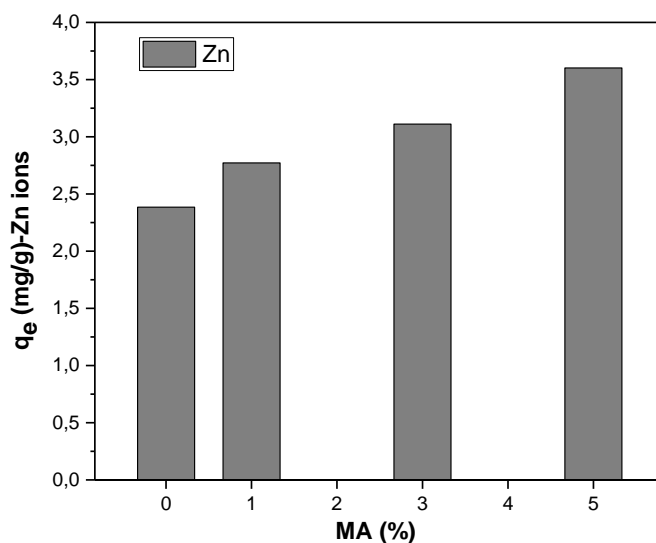


Figure IV.7: Effet de la composition d'hydrogel sur l'adsorption du zinc ($m = 20$ mg, $C_0 = 5$ mg/L, $pH = 5,5$, 120 t/min, $T=25$ °C)

IV.3.2.4 Effet de la concentration initiale du zinc

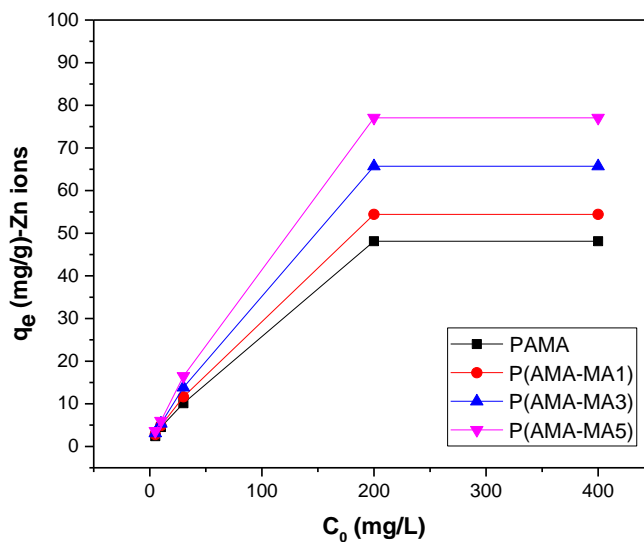


Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) ($m = 20$ mg, 120 t/min, $pH = 5,5$, $T=25$ °C)

L'examen de la courbe (figure IV.8) montre que la capacité de fixation des ions Zn^{2+} continue à augmenter avec l'augmentation de la concentration initiale indiquant que de fortes

interactions ont lieu entre la surface d'échange et les cations. Ensuite, un plateau de saturation est montré à 200 mg/L, traduisant la saturation des sites énergétiquement actifs impliqués dans le processus d'adsorption (Moradi et al. 2009 ; Cozmuta et al. 2005).

Les capacités de rétention du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) en fonction de la concentration initiale des ions du zinc dans le milieu aqueux sont reportées dans le tableau IV.4. Le taux de rétention a atteint 48, 54, 65 et 77 mg/g respectivement pour le PAMA, P(AMA-MA1), P(AMA-MA3) et le P(AMA-MA5).

Tableau IV.4: Capacités maximales de rétention du zinc par les hydrogels de poly (AMA-MA) en fonction de la concentration initiale du zinc (pH=5,5 ;T=25°C)

Hydrogels	MA (% masse)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
PAMA	0	5	2,615	2,385
		10	5,471	4,529
		30	19,865	10,135
		200	151,879	48,121
		400	351,879	48,121
P(AMA-MA1)	1	5	2,229	2,771
		10	5,111	4,889
		30	18,360	11,640
		200	145,564	54,436
		400	345,564	54,436
P(AMA-MA3)	3	5	1,889	3,111
		10	4,642	5,358
		30	16,150	13,850
		200	134,288	65,712
		400	334,288	65,712
P(AMA-MA5)	5	5	1,398	3,602
		10	4,006	5,994
		30	13,530	16,470
		200	122,945	77,055
		400	322,945	77,055

IV.4 Morphologie des hydrogels après rétention des métaux

Les figures IV.9 et IV.10 représentent la morphologie de la surface de PAMA et P(AMA-MA5) avant et après rétention des ions du cuivre et du zinc.

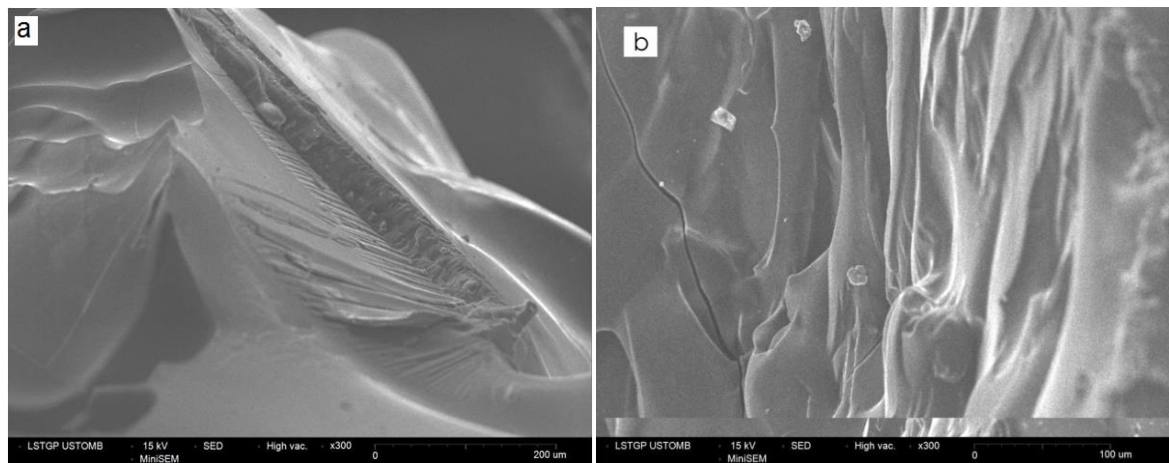


Figure V.9 : Morphologie des hydrogels avant adsorption a)PAMA, b)P(AMA-MA5)

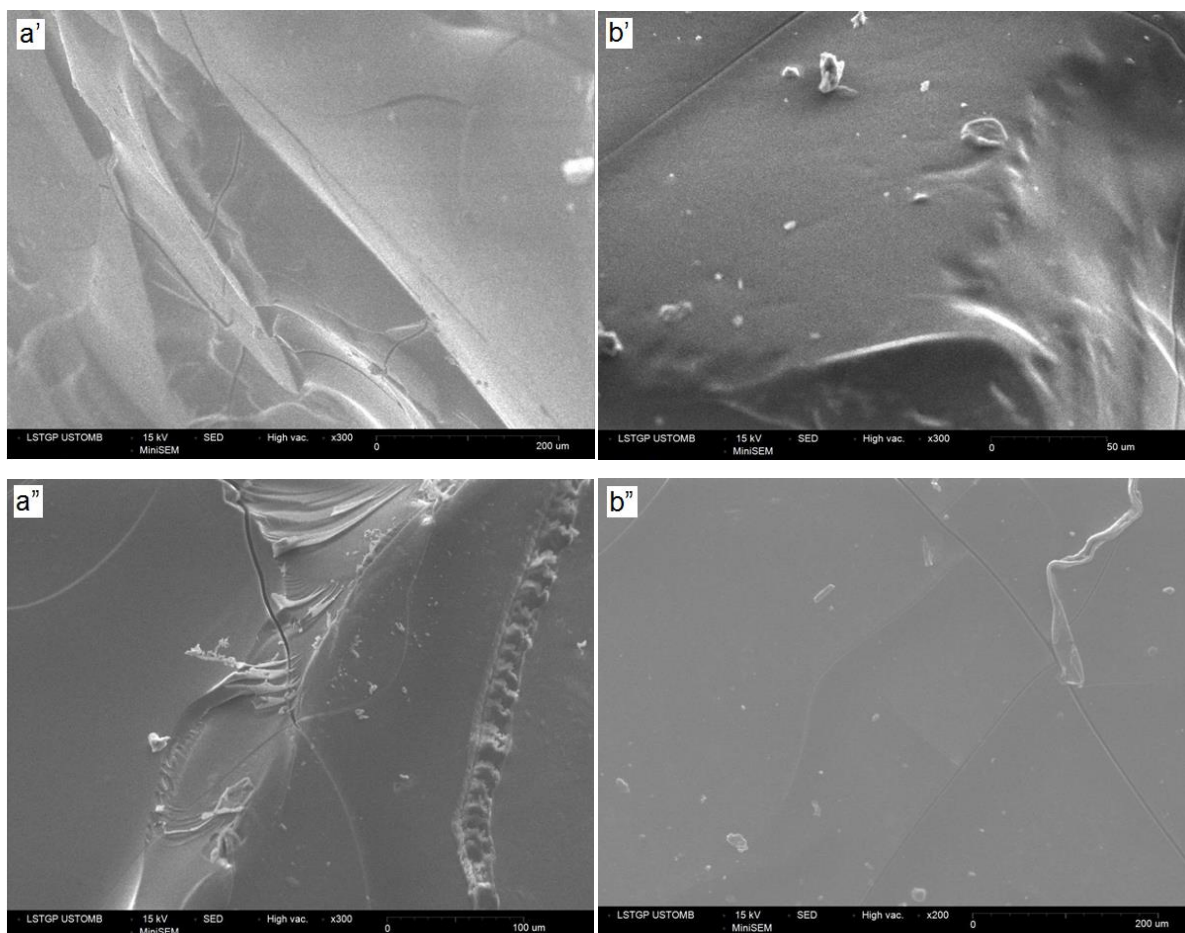


Figure IV.10 : Morphologie des hydrogels après adsorption a') PAMA-Zn, a'') PAMA-Cu, b') P(AMA-MA5)-Zn et b'') P(AMA-MA5)-Cu

Après adsorption des ions métalliques (figure IV.10), l'étude morphologique des hydrogels a montré une surface lisse cela peut être due à l'occupation des espaces vides disponible sur la surface des hydrogels par les ions du cuivre et du zinc.

Ces observations morphologiques peuvent être prises comme preuve physique pour confirmer le processus d'adsorption.

Bajpai et al. 2012 ont observé un changement d'aspect similaire sur l'hydrogel de poly(acide méthacrylique) utilisé comme adsorbant pour éliminer les colorants.

IV.5 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Autrement dit, elle représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact (soluté/adsorbant). Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes (réaction chimique, transfert de la masse) contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont les modèles les plus utilisés, dans la majorité des travaux consultés dans la littérature, pour étudier la cinétique d'adsorption des hydrogels (Meng et al. 2018 ; Salama et al. 2015 ; Murugesan et al. 2011).

La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption des ions métalliques (Meng et al. 2018 ; Wu et Li, 2013 ; Demirbasa et al, 2004).

IV.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de Lagergren de pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il a été appliqué pour décrire la cinétique de sorption dans plusieurs systèmes liquide-solide, notamment dans l'adsorption de composés organiques (Fosso-Kankeu al. 2017 ; Sahiner et al. 2011), des colorants (Işikver, 2017 ; Coşkun et Delibaş, 2012) ou des métaux (Hua et Li, 2014 ; Fu et Wang, 2011) par les hydrogels.

Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (eq.3)$$

Avec :

q_e : Capacité de rétention à l'équilibre (mg/g)

q_t : Capacité de rétention à l'instant « t » (mg/g)

t : Temps de contact (min)

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1})

L'intégration de l'équation (eq.3) donne :

$$\ln[(q_e - q_t)/q_e] = -K_1 t \Rightarrow \ln(q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e \quad (\text{eq.4})$$

En appliquant l'équation (eq.4) sur nos données expérimentales, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de (t) (figures IV.10 et IV.13), K_1 est la pente de cette droite et $\ln(q_e)$ est l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux IV.5 et IV.10.

Le modèle Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélation sont proche de l'unité ($R^2 \approx 1$) et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement (Agrawal et sahu, 2006 ; Ahmad, 2005).

IV.5.2 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre, développé par HO et Mckay, 1998 est représenté par l'équation suivante :

$$dq/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{eq.5})$$

Avec :

q_e : Capacité de rétention à l'équilibre (mg/g).

q_t : Capacité de rétention à l'instant « t » (mg/g).

t : Temps de contact (min).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre (g/mg.min).

L'intégration de l'équation (eq.5) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (eq.6)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e , peuvent être obtenues grâce à la représentation graphique de t/q_t en fonction du (t) (figure IV.11 et IV.14), où $1/q_e$ est la pente et $(1/K_2 q_e^2)$ est l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux (IV. 6 et IV.11).

Le modèle de HO et Mckay est vérifié seulement si les coefficients de corrélation sont proche de l'unité ($R^2 \approx 1$) et que les valeurs des capacités de sorption maximales théoriques et expérimentales sont proches (Ho, 2006 ; HO et Mckay, 2003).

IV.6 Résultats et discussions

IV.6.1 Cinétique d'adsorption du cuivre

IV.6.1.1 Modèle de pseudo premier ordre du cuivre

La figure IV.11 représente la cinétique de pseudo premier ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA).

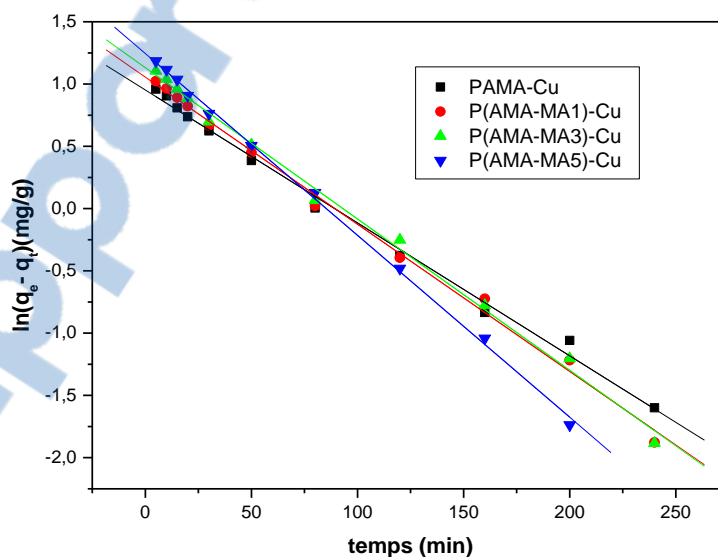


Figure IV.11 : Cinétique de pseudo premier ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Les résultats du tableau IV.5 montre que les coefficients de corrélation sont proches de l'unité (0,99) pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA). En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées sont minimales (tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Hydrogels	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	Δq (mg/g)	$K_1 10^2$ (min^{-1})	R^2
PAMA	2,724	2,737	0,013	1,067	0,994
P(AMA-MA1)	2,952	2,963	0,011	1,181	0,997
P(AMA-MA3)	3,355	3,371	0,016	1,215	0,996
P(AMA-MA5)	3,875	3,890	0,015	1,460	0,998

IV.6.1.2 Modèle de pseudo second ordre du cuivre

La figure IV.12 représente la cinétique de pseudo second ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA).

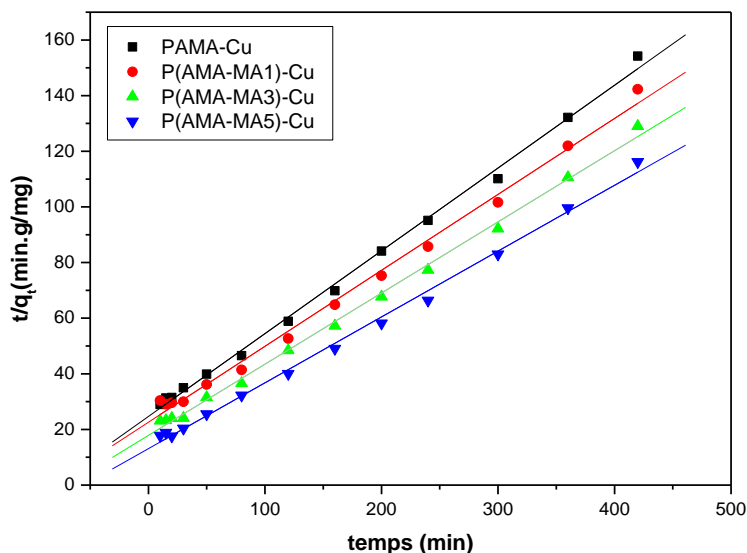


Figure IV.12 : Cinétique de pseudo second ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Les résultats du tableau IV.6 montrent que les coefficients de corrélation sont proches de l'unité (0,99) pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA). En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées sont importants (tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Hydrogels	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	Δq (mg/g)	$K_2 10^3$ (g/mg.min)	R^2
PAMA	2,724	3,360	0,636	3,588	0,997
P(AMA-MA1)	2,952	3,663	0,711	3,298	0,994
P(AMA-MA3)	3,355	3,909	0,554	3,661	0,997
P(AMA-MA5)	3,875	4,225	0,350	4,277	0,980

La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation qui indiqueront le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du cuivre.

Par comparaison des paramètres cinétiques d'adsorption du cuivre des deux modèles considérés (tableau IV.5 et IV.6), nous avons constaté que les coefficients de régression sont proches de l'unité pour les deux cas de figure. Par contre, les écarts entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle de Lagergren sont minimales par rapport à celles du modèle de HO et Mckay.

De ce constat, nous pouvons déduire que la cinétique de sorption du cuivre est mieux décrite par l'équation de pseudo premier ordre.

Ces résultats sont en bon accord avec plusieurs travaux de recherche qui ont trouvé que l'adsorption du cuivre sur d'autres adsorbants est de pseudo premier ordre.

Milosavljević et al. 2014, par exemple, ont synthétisé les hydrogels de poly(acrylamide-co-sodium méthacrylate), poly(AAm/SMA), par copolymérisation radicalaire d'acrylamide avec le méthacrylate de sodium en utilisant le poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) comme agent réticulant et le persulfate d'ammonium (PSA) comme amorceur. Ces auteurs ont étudié

la cinétique d'adsorption du cuivre par les hydrogels synthétisés en adoptant le modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

En comparant les valeurs des coefficients de régression (tableau IV.7), Milosavljević et ses collaborateurs ont suggéré que la cinétique d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AAm/SMA) suit bien le modèle de pseudo premier ordre.

Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption du cuivre par le poly(AAm/SMA)

Température (°C)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	K_1 (h^{-1})	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2 \cdot 10^2$ (g/mg.h)	R^2
25	10,72	12,12	0,28	0,9984	17,31	1,26	0,9957
37	11,12	11,45	0,51	0,9984	14,04	3,51	0,9916
45	11,60	11,56	1,01	0,9990	12,87	11,7	0,9912

De même, Orozco-Guareño et al. 2010 ont étudié la cinétique d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(acide acrylique-co-acrylamide) en adoptant le modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre (figure IV.13).

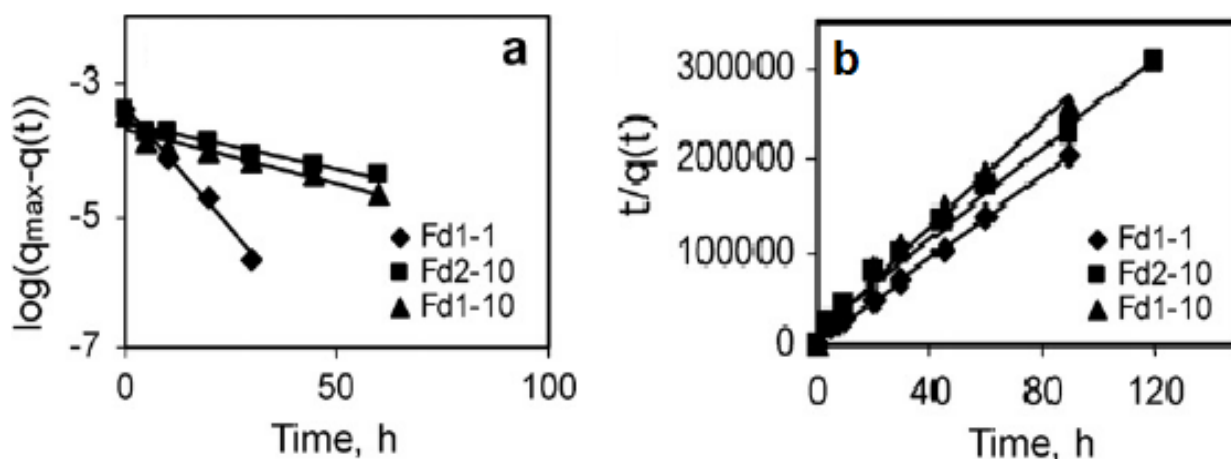


Figure IV.13 : Cinétique d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(acide acrylique-acrylamide), a) pseudo premier ordre, b) pseudo second ordre

Orozco-Guareño et al. 2010 ont trouvé, pour les trois échantillons testés, que les coefficients

de corrélation du modèle de pseudo second ordre sont plus élevés que ceux correspondant au modèle du pseudo-premier ordre. Cependant, les valeurs des capacités de sorption maximales calculées (q_{max}) pour le modèle de pseudo second ordre ne concordent pas avec celles obtenues expérimentalement (tableau IV.8).

Ces auteurs ont suggéré, selon ses résultats, que la cinétique d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(acide acrylique-co-acrylamide) est mieux représentée par le modèle du pseudo premier ordre que celui du pseudo second ordre.

Tableau IV.8 : Paramètres cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(acide acrylique-co-acrylamide)

Hydrogels	$q_{max\ exp} 10^4$ (mol.g ⁻¹)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
		$q_{max\ cal} 10^4$ (mol.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{max\ cal} 10^4$ (mol.g ⁻¹)	K_2 (mol ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Fd1-1	4,35	4,35	0,170	0,993	4,20	1472,97	0,999
Fd1-10	3,45	3,34	0,038	0,912	8,10	474,77	0,990
Fd2-10	3,89	3,81	0,032	0,929	6,92	457,69	0,991

Al-Abachi et al. 2013 ont trouvé aussi, en se basant sur les valeurs des coefficients de régression (R^2), que la cinétique d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly (acide acrylique) obéit au modèle de Lagergren (voir le tableau IV.9).

Tableau VI.9 : Paramètres cinétiques d'adsorption du cuivre par le polyacide acrylique (pseudo premier ordre et pseudo second ordre)

Cu(II) Initiale (mg.L ⁻¹)	$q_e\ exp$ (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
		$q_e\ cal$ (mg/g)	K_1 (h ⁻¹)	R^2	$q_e\ cal$ (mg/g)	K_2 (g/mg/h ⁻¹)	R^2
100	63,25	96,36	0,34	0,9865	97,46	0,0012	0,9063
200	122,37	169,04	0,31	0,8742	165,5	0,0089	0,9488
300	138,35	137,09	0,28	0,9889	163,7	0,0017	0,9805
400	142,68	119,95	0,27	0,9808	159,6	0,0027	0,9946

IV.6.2 Cinétique d'adsorption du zinc

IV.6.2.1 Modèle de pseudo premier ordre du zinc

La figure IV.14 représente la cinétique de pseudo premier ordre d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA). Les paramètres cinétiques sont reportés dans le tableau IV.10.

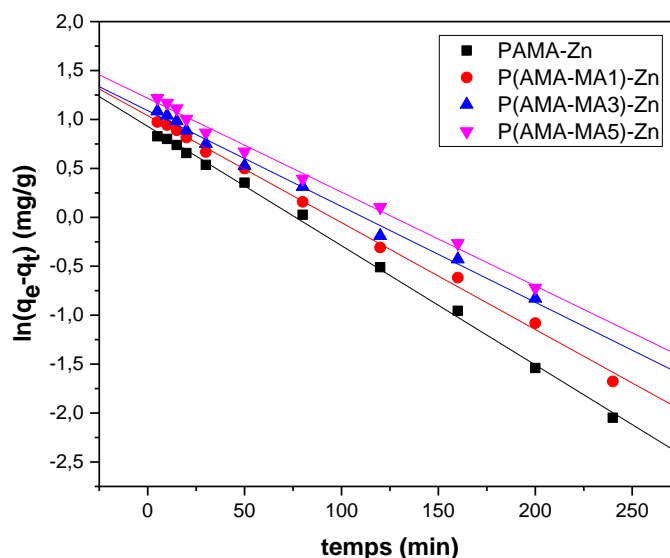


Figure IV.14 : Cinétique de pseudo premier ordre d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Les résultats du tableau IV.10 montrent que la réaction d'adsorption du zinc par les hydrogels étudiés est mieux décrite par l'équation du pseudo premier ordre puisque les coefficients de corrélation sont plus proches de l'unité (0,99) et, que les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées sont faibles (tableau IV.10).

Tableau IV.10 : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Hydrogels	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	$q_{e(\text{cal})}$ (mg/g)	Δq (mg/g)	$K_1 10^2$ (min^{-1})	R^2
PAMA	2,385	2,397	0,012	1,946	0,998
P(AMA-MA1)	2,771	2,805	0,034	2,057	0,996
P(AMA-MA3)	3,111	3,150	0,039	2,218	0,993
P(AMA-MA5)	3,602	3,622	0,020	2,334	0,994

IV.6.2.2 Modèle de pseudo second ordre du zinc

La figure IV.15 représente la cinétique de pseudo second ordre d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA).

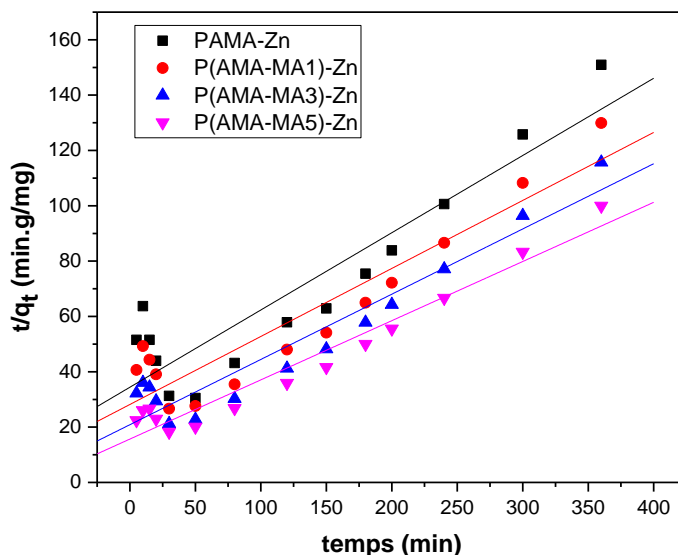


Figure IV.15 : Cinétique de pseudo second ordre d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Tableau IV.11: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre de l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Hydrogels	$q_e^{(exp)}$ (mg/g)	$q_e^{(cal)}$ (mg/g)	Δq (mg/g)	$K_2 \cdot 10^3$ (g/mg.min)	R^2
PAMA	2,385	3,581	1,196	2,266	0,601
P(AMA-MA1)	2,771	4,068	1,297	2,144	0,771
P(AMA-MA3)	3,111	4,240	1,129	2,665	0,864
P(AMA-MA5)	3,602	4,674	0,975	2,920	0,879

Les résultats du tableau IV.11 montrent que les coefficients de régression varient entre 0,601 et 0,879. En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées sont importants. On peut déduire que l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) n'obéit pas à la cinétique du pseudo second ordre.

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectromètre à plasma à coulage inductif (ICP).

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal et la composition du l'adsorbant a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment sur l'adsorption des ions métalliques.

Après adsorption des ions métalliques, l'étude morphologique des hydrogels a montré une surface uniforme et lisse, cela peut être dû à l'occupation des espaces vides disponibles sur la surface des hydrogels par les ions du cuivre et du zinc.

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué deux modèles cinétiques, un modèle du pseudo premier ordre et un modèle du pseudo second ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles cinétiques, nous avons constaté que ceux du pseudo premier ordre sont les plus proches de l'unité. Nous pouvons donc dire que la cinétique d'adsorption du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) est fort probablement de pseudo premier ordre.

Références bibliographiques

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., “Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances”, *Water Resources*, 37, 1619-1627, **2003**

Agrawal, A., Sahu, K. K., “Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue”, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 915-924, **2006**

Ahmad, R., “Sawdust: Cost Effective scavenger for the removal of chromium (III) ions from aqueous solutions”, *Water, Air and Soil Pollution*, 163, 169-183, **2005**

Al-Abachi, M. Q., Al- Awady, N. S., Al-Anbakey, A. M., “Removal of Cu (II) From Aqueous Solution Using Polyacrylic Acid Hydrogel Beads as Adsorbent”, *Iraqi Journal of Science*, 54, 240-248, **2013**

Anirudhan, T. S., Rejeena, S. R., “Poly(methacrylic acid-co-vinyl sulfonic acid)-grafted-magnetite/nanocellulose superabsorbent composite for the selective recovery and separation of immunoglobulin from aqueous solutions”, *Separation and Purification Technology*, 119, 82-93, **2013**

Bajpai, S. K., Johnson, S., “Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization”, *Reactive and Functional Polymers*, 62, 271-283, **2005**

Bayramoglu, G., Arica, M. Y., “Synthesis of Cr(VI) imprinted poly(4-vinyl pyridine-co-hydroxyethyl methacrylate) particles: Its adsorption propensity to Cr(VI)”, *Journal of Hazardous Materials*, 187, 213-221, **2011**

Benguella, B., Benaissa, H., “Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies”, *Water research*, 36, 2463-2474, **2002**

Coşkun, R., Delibaş, A., “Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-co-itaconic acid) hydrogels”, *Polymer Bulletin*, 68, 1889-1903, **2012**

Demirbasa, E., Kobya, M., Senturk, E., Ozkan, T., “Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes”, *Water SA*, 30, 533-539, **2004**

Deng, S.B., Ting, Y.P., “Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II) Pb(II) and Ni(II)”, *Water Research*. 39, 2167-2177, **2005**

Fosso-Kankeu, E., Mittal, H., Marx, S., Ray, S. S., “Hydrogel-Based Biofloculants for the

Removal of Organic Pollutants from Biodiesel Wastewater”, *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 844-853, **2017**

Fu, Q., Wang, F., “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418, **2011**

Ho, Y. S., McKay, G., “A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents”, *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 332-340, **1998**

Ho, Y. S., McKay, G., “Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents”, *Process Biochemistry*, 38, 1047-1061, **2003**

Ho, Y. S., “Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods”, *Water Research*, 40, 119-125, **2006**

Hua, R., Li, Z., “Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal”, *Chemical Engineering Journal*, 249, 189-200, **2014**

Işikver, Y., “Removal of some cationic dyes from aqueous solution by acrylamide- or 2-hydroxyethyl methacrylate-based copolymeric hydrogels”, *Fibers and Polymers*, 18, 2070-2078, **2017**

Jiang, M. Q., Jin, X. Y., Lu, X. Q., Chen, Z. L., “Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay”, *Desalination*, 252, 33-39, **2010**

Jang, M. Q., Jin, X. Y., Lu, X. Q., Chen, Z. L., “Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/ polyacrylamide composite hydrogels”, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 294-299, **2008**

Kök Yetimoglu, E., Kahraman, M. V., Ercan, Ö, Akdemir, Z. S., Kayaman Apohan, N., “N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their in the removal of heavy metals”, *Reactive and Functional Polymers*, 67, 451-460, **2007**

Lagergren S., “About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances”, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39, **1898**

Lavanya, R., Gomathib, T., Vijayalakshmi, K., Saranyab, M., Sudhab, P.N., Anil, S., “Adsorptive removal of copper (II) and lead (II) using chitosan-g-maleicanhydride-g-methacrylic acid copolymer”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1495-1508, **2017**

Menga, Q., Peng, B., Shen, C., “Synthesis of F127/PAA hydrogels for removal of heavy

metal ions from organic wastewater”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 167, 176-182, **2018**

Mihaly-Cozmuta, L., Visan, T., Mihaly-Cozmuta, A., Varga, C., Viman, V., Vatca, G., “Energetic aspects related to heavy metals adsorption on the surface of volcanic tuff I. The influence of activation parameters in Cu⁺² adsorption”, *American Journal Environmental Science*, 1, 159-163, **2005**

Milosavljevic, N. B., Ristic, M. D., Peric-Grujic, A. A., Filipovic, J. M., Strbac, S. B., Rakocevic, Z. L., Kalagasidis Krusic, M. T., “Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 388, 59-69, **2011**

Milosavljevic, N. B., Ristic, M. D., Peric-Grujic, A. A., Filipovic, J. M., Strbac, S. B., Rakocevic, Z. L., Kalagasidis Krusic, M. T., “Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid”, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 846-854, **2011**

Milosavljevic, N., Debeljkovic, A., Kalagasidis Krusic, M., Milasinovic, N., Üzum, Ö. B., Karadag, E., “Application of poly(acrylamide-co-sodium methacrylate) hydrogels in copper and cadmium removal from aqueous solution”, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33,824-834, **2014**

Moradi, O., Aghaie, M., Zare, K., Monajjemi, M., Aghaie, H., “The study of adsorption characteristics Cu and Pb ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution”, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 673-679, **2009**

Murugesan, A., Ravikumar, L., SelvaBala, V.S., Kumar, P.S., Vidhyadevi, T., Kirupha, S.D., Kalaivani, S.S., Krithiga, S., Sivanesan, S., “Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyazomethaneamides: Equilibrium and kinetic approach”, *Desalination*, 271, 199-208, **2011**

Orozco-Guareño, E., Santiago-Gutiérrez, F., moran-Quiroz, J., Hernandez-Olmos, S. L., Soto, V., De la Cruz, W., manriquez, R., Gomez-Salazar, S., “Removal of Cu(II) ions from aqueous streams using poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 583-593, **2010**

Panic, V. V., Volkov-Husovic, T., Velickovic, S. J., “Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis”, *Chemical Engineering Journal*, 217,192-204, **2013**

Pang, Y., Zeng, G., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y., Lei, X., Li, Z., Zhang, J., Xie, G., “PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions”, *Desalination*, 281, 278-284, **2011**

Rorrer, G. L., Hsein, T. Y., Way, J. D., “Synthesis of porous magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 2170-2178, **1993**

Sahiner, N., Ozay, O., Akkas, N., “Aromatic organic contaminant removal from an aqueous environment by p(4-VP)-based materials”, *Chemosphere*, 85, 2011, 832-838, **2011**

Salama, A., Shukry, N., El-Sherbiny I.M., Sarhan, A., “Carboxymethyl cellulose-graft-polyacrylic acid hydrogel: A cost effective and reusable adsorbent for Cu²⁺”, *Egyptian Journal of Chemistry*, 58, 271-285, **2015**

Samadi, N., Ansari, R., Khodavirdilo, B., “Removal of Copper ions from aqueous solutions using polymer derivations of poly (styrene-alt-maleic anhydride)”, *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 375-389, **2017**

Wang, T., Zhang, P., Wu, D., Sun, M., Deng, Y., Frost, R. L., “Effective removal of zinc (II) from aqueous solutions by tricalcium aluminate (C3A)”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 443, 65-71, **2015**

Wu, N., Li, Z., “Synthesis and characterization of poly(HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water”, *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 894-902, **2013**

Chapitre V

Modélisation des isothermes d'adsorption et étude de désorption

V.1 Introduction

Une isotherme d'adsorption est la représentation, par des lois mathématiques, de la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre (q_e) sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_e (Panic et al. 2013 ; Badot et al. 2009).

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue dans la littérature sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas (Nagy et al. 2017 ; Foo et Hameed, 2010 ; Serpaud et al. 1994).

V.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

V.2.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) est un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour décrire les phénomènes d'adsorption en phase liquide (Hameed et al. 2009 ; Caqueret et al. 2008 ; Ho et al. 1998). D'après les hypothèses de ce modèle, l'adsorption des molécules se produit en une seule couche (formation d'une monocouche moléculaire). Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites spécifiques, ne pouvant contenir qu'une seule molécule par site.

L'isotherme peut être modélisée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (eq. 1)$$

Cette expression (eq.1) peut aussi se mettre sous la forme linéarisée :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (eq. 2)$$

Où q_e et q_{max} sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité maximale d'adsorption en monocouche (mg/g), K_L est la constante de Langmuir (L/mg) et C_e est la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

Les valeurs de K_L et q_{\max} sont déterminés à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite $C_e/q_e = f(C_e)$.

Afin de prévoir l'efficacité de ce procédé d'adsorption, un paramètre d'équilibre sans dimension, noté R_L , peut être déterminé par l'équation suivante (Zheng et al. 2009 ; Wu et Li, 2013 ; Hall et al. 1966) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (eq.3)$$

Où C_0 est la concentration initiale la plus élevée des ions métalliques dans la solution.

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

V.2.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

Le modèle de Freundlich (Freundlich, 1906) permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle a été utilisé par différents auteurs pour représenter l'adsorption des ions métalliques sur les hydrogels (Zhu et Li, 2015 ; Milosavljević et al. 2011).

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (eq.4)$$

La forme linéaire correspondante peut être écrite comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (eq.5)$$

Où :

q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), K_F est la constante de Freundlich (L/g), $1/n_F$ est le facteur d'hétérogénéité et C_e est la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

Le tracé de la droite $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les paramètres de Freundlich K_F et $1/n_F$.

La valeur de $1/n_F$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat. Si la valeur de $1/n_F$ est inférieure à 1, l'adsorption est favorable. Or, une valeur de $1/n_F$ supérieure à 1 indique une adsorption défavorable (Podkościelna et al. 2012 ; Badot et al. 2007).

V.3 Méthode

Les isothermes d'adsorption ont été réalisés en mettant en contact, séparément et sous agitation, une solution de sel métallique de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ de concentration initiale C_0 (5, 10, 30, 200 et 400) mg/L avec une masse connue d'hydrogel (adsorbant). Le pH de la solution est ajusté à 5,5 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1N).

A l'équilibre, l'adsorbant chargé en polluant est séparé de la solution. La quantité du métal non adsorbé dans la solution (C_e) est déterminée par ICP.

V.4 Résultats et discussions

V.4.1 Isothermes d'adsorption du cuivre

V.4.1.1 Isotherme de Langmuir du cuivre

La figure V.1 représente les résultats expérimentaux de l'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Langmuir.

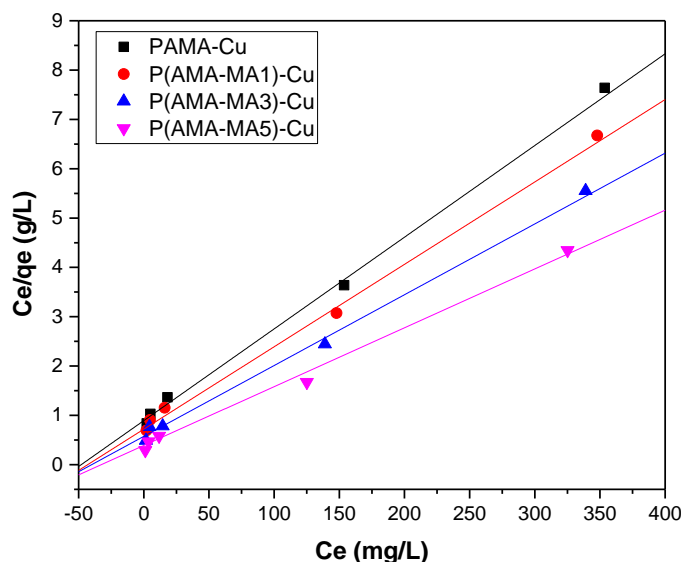


Figure V.1 : Isotherme de Langmuir d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

La figure V.1 représente une bonne concordance des points expérimentaux avec le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99$). Les valeurs de R_L calculées (tableau V.1) qui sont inférieures à l'unité, montrent bien une adsorption favorable du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA).

Tableau V.1: Paramètres d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Langmuir

Hydrogels	MA (% masse)	q_{exp} (mg/g)	q_{max} (mg/g)	$K_L 10^2$ (L/mg)	R_L	R^2
PAMA	0	52,360	53,792	1,312	0,160	0,995
P(AMA-MA1)	1	57,429	59,844	1,417	0,150	0,996
P(AMA-MA3)	3	68,035	69,686	1,486	0,144	0,996
P(AMA-MA5)	5	81,463	83,822	2,301	0,098	0,991

D'après les résultats du tableau V.1, Les valeurs des q_{max} calculées selon le modèle de Langmuir, sont de 53, 59, 69 et 83,8 mg/g respectivement pour le PAMA, P(AMA-MA1), (PAMA-MA3), P(AMA-MA5).

Nous pouvons constater, aussi, que la capacité d'adsorption du cuivre augmente en fonction de la quantité d'acide maléique incorporée dans les hydrogels. L'adsorption, dans ce cas, semble être favorisée par la présence des groupements carboxyliques dans les hydrogels.

V.4.1.2 Isotherme de Freundlich du cuivre

La figure V.2 représente les résultats expérimentaux d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle Freundlich. Les constantes K_F et $1/n_F$ sont calculées, respectivement, à partir la pente et l'ordonnée à l'origine de la présentation graphique $C_e/q_e = f(C_e)$. Les résultats sont résumés dans le tableau V.2.

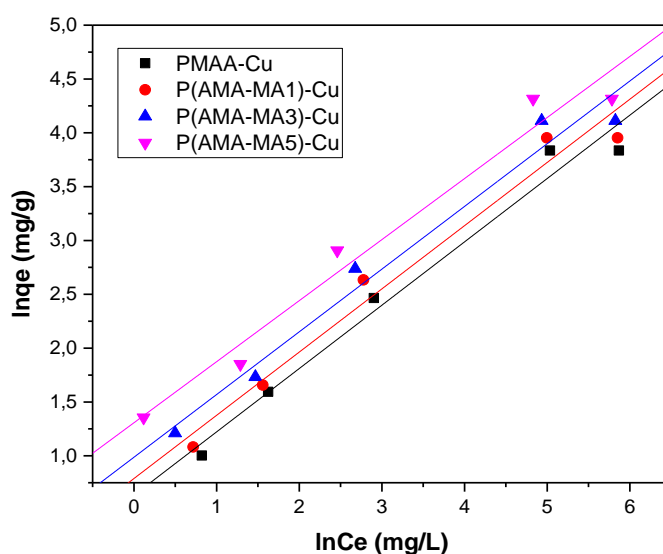


Figure V.2 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Tableau V.2 : Paramètres d'adsorption du cuivre par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Freundlich

Hydrogels	MA (% masse)	$1/n_F$	K_F (L/g)	R^2
PAMA	0	1,692	1,894	0,973
P(AMA-MA1)	1	1,703	1,703	0,972
P(AMA-MA3)	3	1,717	1,717	0,973
P(AMA-MA5)	5	1,757	3,689	0,968

Les résultats du tableau V.2 montrent que les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), comprises entre 0,968 et 0,973, sont inférieures à celles du modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99$). En outre, les valeurs de $1/n_F$ calculées sont supérieures à 1 pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA) synthétisés. Ceci indique que l'adsorption du cuivre par les hydrogels étudiés suit bien le modèle de Langmuir que celui du Freundlich.

V.4.2 Isothermes d'adsorption du zinc

V.4.2.1 Isotherme de Langmuir du zinc

La Figure V.3 représente les isothermes d'adsorption du zinc selon le modèle de Langmuir.

En traçant C_e/q_e en fonction C_e , on peut déterminer les paramètres d'ajustement K_L et de q_{\max} .

Les valeurs calculées de ses derniers ainsi que les coefficients de régression (R^2) sont donnés dans le tableau V.3.

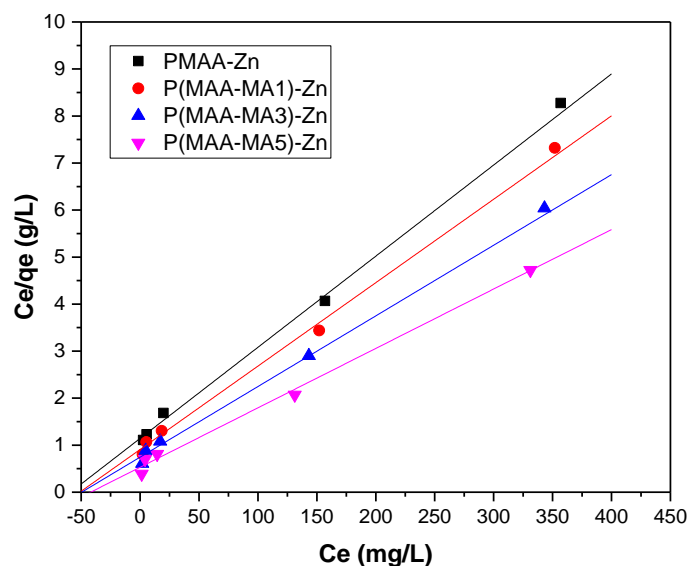


Figure V.3 : Isotherme de Langmuir d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Tableau V.3 : Paramètres d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Langmuir

Hydrogels	MA (% masse)	q_{exp} (mg/g)	q_{max} (mg/g)	$K_L 10^2$ (L/mg)	R_L	R^2
PAMA	0	48,121	50,599	1,147	0,179	0,992
P(AMA-MA1)	1	54,436	56,369	1,274	0,164	0,994
P(AMA-MA3)	3	65,712	66,577	1,312	0,160	0,992
P(AMA-MA5)	5	77,055	79,114	1,474	0,145	0,993

Le tableau V.3 montre que les coefficients de corrélation (R^2) varient entre 0,992 et 0,994 et, que les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentales (q_{exp}) et la capacité d'adsorption calculées par ce modèle (q_{max}) ont un écart minime.

En outre, les valeurs de R_L calculées sont toutes comprises entre 0 et 1 (tableau V.3), ce qui révèle une adsorption favorable. Nous pouvons conclure que l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) suit bien le modèle de Langmuir.

Les valeurs des q_{max} calculées selon le modèle de Langmuir (tableau V.3), sont de 50, 56, 66 et 79 mg/g respectivement pour le PAMA, P(AMA-MA1), (PAMA-MA3), P(AMA-MA5). On peut déduire donc que la capacité de rétention du zinc augmente en fonction de la quantité d'acide maléique incorporée dans les hydrogels.

V.4.2.2 Isotherme de Freundlich du zinc

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ de l'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) est une droite dont la pente est $1/n_F$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ (figure V.4). Les paramètres calculés (K_F et de $1/n_F$) ainsi que les coefficients de régression (R^2) sont représentés dans le tableau V.4.

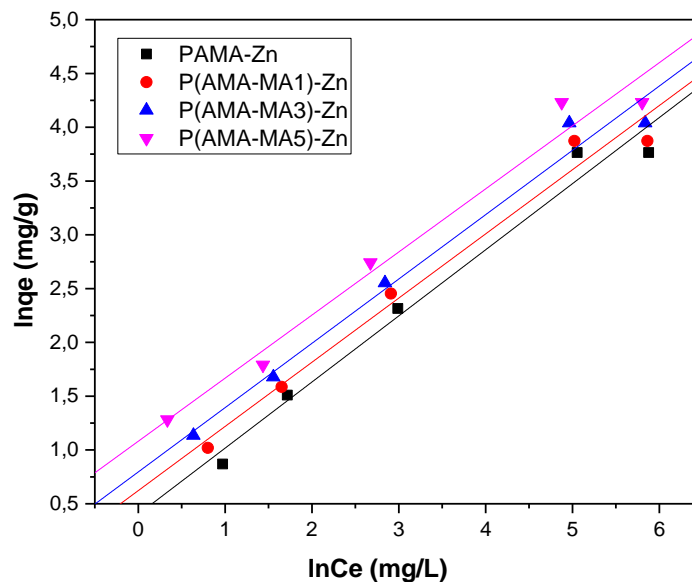


Figure V.4 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA)

Les résultats du tableau V.4 montrent que les valeurs des coefficients de corrélation sont comprises entre 0,961 et 0,976, tandis que les valeurs de $1/n_F$ calculées sont supérieures à 1 pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA) ce qui indique une adsorption défavorable. Donc, on peut déduire que le modèle de Freundlich ne permet pas de représenter correctement les isothermes d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) étudiés.

Tableau V.4 : Paramètres d'adsorption du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) selon le modèle de Freundlich

Hydrogels	MA (% masse)	$1/n_F$	K_F (L/g)	R^2
PAMA	0	1,660	1,528	0,975
P(AMA-MA1)	1	1,721	1,863	0,973
P(AMA-MA3)	3	1,768	2,215	0,971
P(AMA-MA5)	5	1,810	2,947	0,976

V.5 Etude comparative des isothermes d'adsorption

L'établissement des isothermes d'adsorption pour l'évaluation de la capacité d'adsorption maximale a montré que :

L'hydrogel de poly(AMA-MA5), a atteint un taux maximal de 83,8 mg/g de rétention du cuivre comparé à celui du PAMA estimé à 53,8 mg/g.

Concernant le zinc, le meilleur taux d'adsorption a atteint 79,1 mg/g pour l'hydrogel de P(AMA-MA5) comparé à celui du PAMA estimé à 50,6 mg/g.

On peut donc conclure que les meilleurs rendements d'adsorption sont obtenus pour la rétention des ions du cuivre.

V.6 Comparaison des capacités d'adsorption de quelques adsorbants

Chen et al. 2008 ont étudié l'adsorption du cuivre et du zinc sur le chitosane réticulé avec de l'épichlorhydrine. Après l'étude des isothermes d'adsorption, Les résultats ont montré, selon Langmuir, que leur capacité de rétention maximale a atteint 35 mg/g pour le cuivre et 10 mg/g pour le zinc.

Rivas et al. 2011 ont synthétisé par polymérisation radicalaire, en utilisant le KPS comme

initiateur et le MBA comme agent réticulant, le poly(N-hydroxyméthyl acrylamide-co-acide acrylique) et poly (N- N-hydroxyméthyl acrylamide-co- acrylamido acide glycolique) pour les évaluer en qualité de matériaux adsorbants pour l'élimination des métaux lourds. Les résultats obtenus ont montré que la capacité de rétention du zinc par ses polymères a atteint seulement 14 mg/g à pH =5 et T=25°C.

Xu et al. 2013 ont étudié l'élimination du cuivre et du zinc par le « biochar -dérivé du fumier laitier », les résultats ont montré que la capacité de rétention maximale a atteint 54 mg/g pour le cuivre et 32,8 mg/g pour le zinc.

Zhu, et al. 2014 ont étudié l'élimination du cuivre et du zinc des milieux aqueux par le Phosphate d'hydrogène amorphe en étain (IV) immobilisé sur de la silice. Les résultats obtenus ont montré que le taux de rétention a atteint 36 mg/g pour le cuivre et 30,6 mg/g pour le zinc.

La revue présentée par Asokbunyarat et al. 2015 a montré que l'étude de sorption des ions du cuivre et du zinc par la cendre du charbon a atteint une capacité de rétention maximale de 84 mg/g et 50 mg/g respectivement pour le cuivre et le zinc à une température de 25°C et pH = 6.

El-Kafrawy et al. 2017 ont étudié l'élimination du cuivre du milieu aqueux en utilisant le carboxy méthyl β cyclodextrine, le poly (éthylène glycol) β cyclodextrine et leur homologue magnétique. Les résultats obtenus ont montré que la capacité de sorption maximale a atteint 50 mg/g à pH= 5,5 et une température de 45°C.

Elbarbary et Ghobashy, 2017 ont étudié l'adsorption du cuivre et du zinc dans un milieu aqueux en utilisant des polymères interpénétrés à base de chitosan et hydroxyethyl methacrylate.

Le tableau V.5 regroupe les capacités d'adsorption du cuivre et du zinc par différents adsorbants.

Tableau V.5: Comparaison des capacités de rétention du cuivre et du zinc par quelques adsorbants

Adsorbants	Cu	Zn	Références
	q _{max} (mg/g)	q _{max} (mg/g)	
Chitosane-epichlorydrine	35,46	10,21	Chen et al. 2008
Poly(N-hydroxyméthyl acrylamide-co-acide acrylique)	-	10	Rivas et al. 2011
Fumier laitier dérivé de biochar	54,4	32,8	Xu et al. 2013
Phosphate d'hydrogène d'étain(IV) immobilisé sur la silice	36,4	30,6	Zhu, et al. 2014
Cendres de charbon résiduelles	84,0	50,3	Asokbunyarat et al. 2015
Chitosane/HEMA	66,3	57,6	Elbarbary et Ghobashy, 2017
Polymères naturels	50	-	El-Kafrawy et al. 2017
P(AMA-MA5)	83,8	79,1	Notre travail

En comparant les résultats de ses travaux (tableau V.5) avec ceux obtenus dans notre étude, nous constatons que l'hydrogel de poly(AMA-MA5) a atteint une capacité de rétention maximale, de 83,8 mg/g pour le cuivre et 79 mg/g pour le zinc, supérieure à celle des adsorbants considérés dans cette étude de comparaison.

V.7 Etude de la désorption des hydrogels de poly(AMA-MA)

Dans un système de dépollution, il est important de pouvoir régénérer les matériaux utilisés. Dans ce contexte et à fin d'explorer la réutilisabilité de l'hydrogel de P(AMA-MA5), des études d'adsorption et de désorption ont été réalisées en trois cycles. Des solutions métalliques ayant une concentration de 5 mg/L ont été utilisées pour des études d'adsorption. L'acide nitrique (HNO₃) de concentration 0,1N a été utilisé comme agent de désorption.

En milieu acide, les sites des liaisons sur l'hydrogel de P(AMA-MA5) seront protonés et la concentration des ions [H⁺] va augmenter en solution ce qui induit une compétition en faveur des ions [H⁺], avec les ions Cu²⁺ et Zn²⁺ pour les sites libres qui existent au niveau de la

surface de l'hydrogel chargé négativement. Par conséquent, l'affinité métallique de l'hydrogel va diminuer et la désorption des ions métalliques sera favorisée (Chen et al. 2016).

La capacité de désorption est calculée par l'équation (eq.6) et les résultats sont indiqués dans le tableau V.6.

$$\text{Capacité de désorption} = \frac{\text{Quantité des ions désorbée dans le milieu aqueux}}{\text{Quantité des ions adsorbée par l'hydrogel}} \quad (\text{eq. 6})$$

$$\text{Désorption (\%)} = \frac{\text{Quantité des ions désorbée dans le milieu aqueux}}{\text{Quantité des ions adsorbée par l'hydrogel}} \times 100 \quad (\text{eq. 7})$$

Table V.6 : Désorption des ions du cuivre et du zinc par l'hydrogel de P(MAA-MA5)

Nombre de Cycle	Cu ²⁺			Zn ²⁺		
	Adsorption (mg/g)	Désorption (mg/g)	Désorption (%)	Adsorption (mg/g)	Désorption (mg/g)	Désorption (%)
1	3,875	3,844	99,2	3,602	3,555	98,7
2	3,863	3,801	98,4	3,582	3,514	98,1
3	3,855	3,747	97,2	3,547	3,462	97,6

Nous pouvons constater, en se basant sur les résultats du tableau V.6, que la capacité d'adsorption de l'hydrogel de P(AMA-MA5) n'a pas montré un changement significatif, par rapport à la capacité initiale, après les trois cycles de réutilisation (cycles d'adsorption-désorption).

V.8 Conclusion

L'étude réalisée dans ce chapitre a permis d'étudier les isothermes d'adsorption des deux éléments métalliques Zn²⁺ et Cu²⁺ par les hydrogels de poly(AMA-MA).

En se basant sur les coefficients de corrélation (R²), relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir et Freundlich, ainsi que les valeurs R_L (0 < R_L < 1), nous avons conclu que l'isotherme de Langmuir est le modèle le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les supports testés.

L'isotherme de Langmuir a permis de calculer la capacité d'adsorption maximale (q_{\max}) des hydrogels de poly(AMA-MA) synthétisés.

Des meilleurs taux de rétention ont été obtenus par l'hydrogel de P(AMA-MA5) pour les ions du cuivre (83 mg/g) et du zinc (79 mg/g) comparés à ceux obtenus pour l'hydrogel de PAMA, P(AMA-MA1), P(AMA-MA3).

Nous avons trouvé aussi que le cuivre possède une bonne affinité vis-à-vis les hydrogels de poly(AMA-MA) comparé à celui du zinc.

La capacité d'adsorption de l'hydrogel de P(AMA-MA5) n'a pas montré un changement significatif, par rapport à la capacité initiale, même après trois cycles de réutilisation successive.

Références bibliographiques

Asokbunyarat, V., van Hullebusch, E. D., Lens, P. N. L., Annachhatre, A. P., “Coal Bottom Ash as Sorbing Material for Fe(II), Cu(II), Mn(II), and Zn(II) Removal from Aqueous Solutions”, *Water Air Soil Pollution*, 226 143-160, **2015**

Badot P. M., Conte E., Gravier E., Bernard-Brunel P., Fahys B., Crini G., “Chitine et chitosane”, Coordonné par G. Crini, et P. M. Badot et E. Guibal, Chapitre 13, 187-234, Presses universitaires de Franche-Comté, **2009**

Badot P. M., Conte E., Gravier E., Bernard-Brunel P., Fahys B., Crini G., “Traitement et épuration des eaux industrielles polluées”, coordonné par Crini G. et Badot P., Chapitre 5, 187-234, Presses Universitaires de Franche-Comté, **2007**

Caqueret, V., Bostyn S., Cagnon B., Fauduet H., “Purification of sugar beet vinasse- Adsorption of polyphenolic and dark compounds on different commercial activated carbons”, *Bioresource Technology*, 99, 5814-5821, **2008**

Chen, A. C., Liu, S. C., Chen, C. Y., Chen, C. Y., “Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 184-19, **2008**

Chen, X., Zhou, S., Zhang, L., You, T., Xu, F., “Adsorption of heavy metals by graphene oxide/cellulose hydrogel prepared from NaOH/urea aqueous solution”, *Materials*, 9, 582-597, **2016**

Elbarbary, A. M., Ghobashy, M. M., “Phosphorylation of chitosan/HEMA interpenetrating polymer network prepared by γ -radiation for metal ions removal from aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 162, 16-27, **2017**

El-Kafrawy, A. F., El-Saeed, S. M., Farag, R. K., El-Saied, H. A., Abdel-Raouf, M. E. S., “Adsorbents based on natural polymers for removal of some heavy metals from aqueous solution”, *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 23-32, **2017**

Foo, K.Y., Hameed, B. H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10, **2010**

Freundlich, H.M.F., “Über die adsorption in Lösungen” *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57A, 385-470, **1906**

Hameed B. H., Salman J. M., Ahmad A. L., “Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones”, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 121-126, **2009**

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., "Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223, **1966**

Ho Y. S., McKay G., "Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by wood", *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183-191, **1998**

Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum". *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403, **1918**

Milosavljevic, N. B., Ristic, M. D., Peric-Grujic, A. A., Filipovic, J. M., Strbac, S. B., Rakocevic, Z. L., Kalagasidis Krusic, M. T., "Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 388, 59-69, **2011**

Nagy, B., Mânzatu, C., Măicăneanu, A., Indolean, C., Lucian, B.T., Cornelia Majdik, C., "Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus", *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3569-3579, **2017**

Panic, V. V., Volkov-Husovic, T., Velickovic, S. J., "Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis", *Chemical Engineering Journal*, 217, 192-204, **2013**

Podkościelna, B., Bartnicki, A., Gawdzik, B., "New crosslinked hydrogels derivatives of 2-hydroxyethyl methacrylate: Synthesis, modifications and properties", *Express Polymer Letters*, 6, 759-771, **2012**

Rivas, B. L., Peric, I. M., Munoz, C., Alvear, R., "Poly(N-hydroxy methyl acrylamide-co-acrylic acid) and poly (N- N-hydroxy methyl acrylamide-co- acrylamido glycolic acid): synthesis, characterization and metal ions removal properties", *Polymer Bulletin*, 68, 391-403, **2011**

Serpaud, B., Al-Shukry, M., Casteigneau, M., Matejka, G., "Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment", *Revue des Sciences de l'eau*, 7, 343-365, **1994**

Wu, N., Li, Z., "Synthesis and characterization of poly(HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water", *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 894-902, **2013**

Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., Gao, B., "Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar", *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 358-368, **2013**

Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S., Liu, Z., “Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite”, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 141-147, **2009**

Zhu, C. S., Dong, X., Wang, L. P., “Removal of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Amorphous Tin(IV) Hydrogen Phosphate Immobilized on Silica”, *Water Air Soil Pollution*, 225,1988-1998, **2014**

Zhu, Q., Li, Z., “Hydrogel-supported nanosized hydrous manganese dioxide: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ removal from water”, *Chemical Engineering Journal*, 281, 69-80, **2015**

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse est l'élaboration, par polymérisation radicalaire, d'une série d'hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) afin de les tester en qualité de matériaux adsorbants pour la dépollution des métaux lourds des effluents industriels. Le taux de l'acide maléique incorporé dans les hydrogels a été varié de 0 à 5% en poids. La réaction a été effectuée en milieu aqueux en utilisant le MBA comme agent réticulant et KPS comme amorceur.

L'étude structurale par spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence la structure de ces réseaux d'hydrogels de poly (AMA-MA).

L'étude morphologique des hydrogels par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré une structure hétérogène plus au moins poreuse pour l'hydrogel de P(AMA-MA5).

L'analyse thermogravimétrique a permis d'étudier la stabilité thermique des hydrogels. La température de décomposition du PAMA a été enregistrée à 260 °C et celle du P(AMA-MA5) à 395°C. L'analyse a montré que le P(AMA-MA5) est thermiquement plus stable que le PAMA.

Les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre, dans l'eau distillée à 25°C et à pH différents, sont proportionnelles au taux d'acide maléique incorporé dans chaque hydrogel. Ces résultats peuvent expliquer que l'augmentation de la quantité de l'acide maléique (groupement -COOH) incorporée dans l'hydrogel va améliorer son hydrophilie et par conséquent son gonflement.

Un maximum taux de gonflement a été atteint à pH 6,7 pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA). Cela peut être dû à la dissociation (ionisation) complète des groupements acides présents dans l'acide méthacrylique et l'acide maléique.

Le système de gonflement des hydrogels synthétisés obéit à la cinétique de pseudo second ordre pour tous les hydrogels de poly(AMA-MA), puisque d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de l'unité (0,99) et d'autre part, les valeurs des masses d'hydrogels gonflés calculées à l'équilibre ($m_{eq,cal}$) concordent avec celles déterminées par pesée ($m_{eq,exp}$).

L'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectromètre ICP.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal et la composition du l'adsorbant a été également réalisée afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre indépendamment sur la capacité d'adsorption des ions métalliques.

Cette démarche est nécessaire afin de fixer les paramètres optimaux et d'évaluer leurs interactions mutuelles. Le pH optimum pour lequel nous avons eu un maximum d'élimination est situé aux alentours de 5,5.

L'hydrogel de poly (AMA-MA5), a atteint un taux de rétention maximal de 83,8 mg/g pour le cuivre et 79,1 mg/g pour le zinc comparé à celui du PAMA où son taux de rétention maximal a atteint 53,8 mg/g pour le cuivre et 50,6 mg/g pour le zinc. Ces résultats ont montré aussi que le cuivre possède une bonne affinité vis-à-vis les hydrogels de poly(AMA-MA) comparé au zinc.

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels de poly(AMA-MA) a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet on a appliqué deux modèles cinétiques, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et le modèle de HO et Mckay du pseudo second ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes, on peut dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du cuivre et du zinc par les hydrogels est fort probablement du pseudo premier ordre.

En se basant sur les coefficients de corrélation relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir et Freundlich, nous avons conclu que celui de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les supports testés.

L'étude de désorption a montré qu'après trois cycles de réutilisation de l'hydrogel de P(AMA-MA5), sa capacité d'adsorption n'a pas montré un changement significatif par rapport à sa capacité d'adsorption initiale. Donc on peut dire que l'hydrogel est régénérable et autorise son utilisation avec la même efficacité ; ceci est un avantage intéressant à la faveur des industriels.

A la lumière de ses résultats, on peut conclure que l'hydrogel en question semble constituer un matériau efficace pour éliminer les polluants étudiés en solution aqueuse.

Comme perspectives, nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour traiter des effluents

réels par les mêmes matériaux utilisés. Nous envisageons aussi d'améliorer le pouvoir adsorbant des hydrogels en faisant varier le rapport (acide méthacrylique/ acide maléique).

Etude expérimentale

Matériels

Solutions et réactifs utilisés

- Acide méthacrylique (AMA, Fluka A. G.) ;
- Acide maléique (MA, Prolab);
- N,N'-methylenebisacrylamide (MBA, Fluka A.G.);
- Persulfate de potassium (KPS, Merck) ;
- Sel de cuivre (nitrate de cuivre trihydraté) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Prolab) ;
- Sel de zinc (nitrate de zinc hexahydraté) : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Prolab) ;
- Acide chlorhydrique (HCl) (37%) ;
- Solution de soude (NaOH) ;
- Acide nitrique (HNO_3) (65%) ;
- Eau distillée.

Appareillages

- pH mètre (Metrohum Swiss made);
- Agitateur (VELP Scientifica) ;
- Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Alpha Bruker) ;
- Analyseur Thermogravimétrique ATG (LABSYS EVO) ;
- Microscope Electronique à Balayage MEB (Hirox SH-4000 M) ;
- Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif ICP (Thermo Scientific ICAP 6000 Series).

Acide méthacrylique

L'acide méthacrylique (AMA) est un monomère vinylique commercial de masse molaire égale à 86,09 g/mol et de densité égale à 1,015. Avant son utilisation, le produit est stocké à froid (minimum de 6°C) et à l'abri de la lumière.

Acide maléique

Acide maléique (MA) est un monomère vinylique commercial de masse molaire égale à 116,07 g/mol et masse volumique égale à 1,59 g/cm³. Avant son utilisation, le produit est stocké au-dessous de 30°C.

Méthylène-bis-bisacrylamide

Le N,N méthylène-bis-acrylamide est un monomère vinylique de masse molaire 154,17 g/mol et de masse volumique 1,00 g/cm³. Avant son utilisation, le produit est stocké à froid entre 2 à 8°C. Il est utilisé comme agent de réticulation dans nos réactions de polymérisation.

Persulfate de potassium

Le persulfate de potassium est un produit commercial de masse molaire 270,32 g/mol et de densité égale à 2,48. Avant son utilisation le produit est stocké au frais à l'abri de la lumière. Il est utilisé comme initiateur dans nos réactions de polymérisation.

Préparation des hydrogels de poly(acide méthacrylique-acide maléique)

Les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique), poly(AMA-MA), ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire en milieu aqueux en utilisant le N,N, méthylène bisacrylamide (MBA) comme agent de réticulation et le persulfate de potassium (KPS) comme initiateur. Le taux de l'acide maléique a été varié entre 0 et 5 % en masse. Le mélange réactionnel a été réalisé dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, un thermomètre et une arrivée d'azote.

Hydrogel de PAMA

AMA : 2 g ($2,323 \cdot 10^{-2}$ mole)

MBA : 20 mg ($1,294 \cdot 10^{-4}$ mole)

KPS : 21 mg ($7,769 \cdot 10^{-5}$ mole)

H₂O : 10 mL

Rendement : 89%

Hydrogel de P(AMA-MA1)

AMA : 1,980 g ($2,299 \cdot 10^{-2}$ mole)

MA : 20 mg ($1,723 \cdot 10^{-4}$ mole)

MBA : 20 mg ($1,294 \cdot 10^{-4}$ mole)

KPS : 21 mg ($7,769 \cdot 10^{-5}$ mole)

H₂O : 10 mL

Rendement : 80%

Etude expérimentale

Hydrogel de P(AMA-MA3)

AMA : 1,940 g ($2,253 \cdot 10^{-2}$ mole)

MA : 60 mg ($5,169 \cdot 10^{-4}$ mole)

MBA : 20 mg ($1,294 \cdot 10^{-4}$ mole)

KPS : 21 mg ($7,769 \cdot 10^{-5}$ mole)

H₂O : 10 mL

Rendement : 78%

Hydrogel de P(AMA-MA5)

AMA : 1,9 g ($2,207 \cdot 10^{-2}$ mole)

MA : 100 mg ($8,615 \cdot 10^{-4}$ mole)

MBA : 20 mg ($1,294 \cdot 10^{-4}$ mole)

KPS : 21 mg ($7,769 \cdot 10^{-5}$ mole)

H₂O : 10 mL

Rendement : 83%

Etude de l'adsorption des métaux lourds

Préparation de la solution mère

La solution mère du cuivre à 1000 mg/L a été préparée par dissolution de 3,802 g/mole de nitrate de cuivre dans un litre d'eau distillée.

La solution mère du zinc à 1000 mg/L a été préparée par dissolution de 4,549 g/mole de nitrate de zinc dans un litre d'eau distillée.

À partir de ces solutions mères nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (5, 10, 30, 200 et 400 mg/L).

Protocole expérimental

Le protocole expérimental que nous avons adopté pour la détermination des capacités de rétention des ions de Cu²⁺ et Zn²⁺, par les hydrogels de poly(AMA-MA) consiste à préparer, respectivement, un volume de 20 mL de solution contenant des ions de Cu²⁺ ou Zn²⁺ de concentration : 5mg/L, 10mg/L, 30mg/L, 200mg/L et 400mg/L.

Chaque solution de Cu²⁺ ou de Zn²⁺ est mise en contact, individuellement et sous agitation, avec une quantité de 0,02 g d'hydrogel dans un bécher de 100 ml pendant 24 h.

Après 24h, l'adsorbant chargé en polluant est séparé de la solution. La quantité du métal non adsorbé dans la solution (C_e) est déterminée par ICP.

Spectromètre à plasma à couplage inductif

Plasma à couplage inductif ou ICP (Duverneuil et al.1997), également appelé ICP-AES (Atomic Emission Spectrometry - spectrométrie d'émission atomique) ou ICP-OES (Optical Emission Spectrometry - spectroscopie d'émission optique.) est une technique très répandue pour l'analyse des métaux. Elle sert à analyser plusieurs éléments simultanément et à des niveaux aussi bas que 1 à 10 parties par milliard ou ppb.

L'ICP fonctionne à l'aide de plasma d'argon dans lequel un échantillon liquide atomisé est injecté. L'échantillon est ionisé dans le plasma et les ions émettent de la lumière à différentes longueurs d'onde caractéristiques qui sont ensuite mesurées.

L'appareillage de l'ICP comprend (figure 1) :

- Une source de nébulisation / atomisation / excitation de l'échantillon ; elle comprend générateur, torche et nébuliseur ;
- Un système optique et un système de détection pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon ;
- Un ensemble informatique pour la gestion des spectromètres et l'exploitation des données.

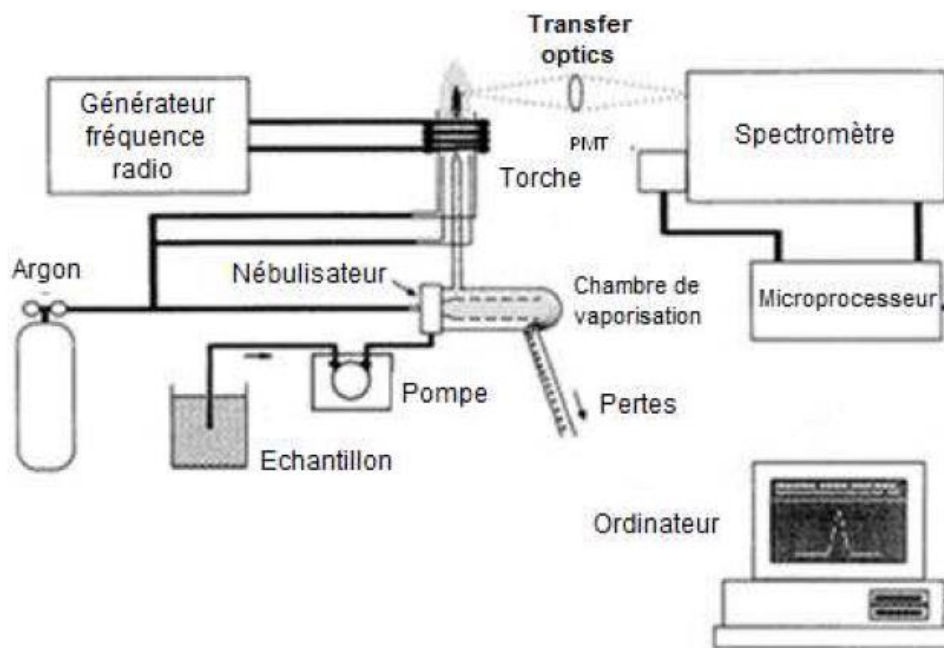


Figure 1 : Schéma simplifié des différents éléments constitutifs de l'ICP (Corneillat, 2007)

Références

Corneillat, M., “Instrumentation en ICP-AES”, UFR Sciences et Techniques, Université de Bourgogne, **2007**

Duverneuil, P., Fenouillet, B., Chaffot, C., “Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents”, *Association RE.CO.R.D.*, **1997**

Annexes

Annexe 1 : Normes algériennes des valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents industriels

24 Rabie El Aouel 1427
23 avril 2006

JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26

5

Art. 11. — Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.

Le procès-verbal comporte :

— les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle,

— la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité,

— la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place,

— les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place,

— l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement,

— le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé.

Art. 12. — Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.

Art. 13. — Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.

Art. 14. — Le présent décret sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.

Ahmed OUYAHIA.

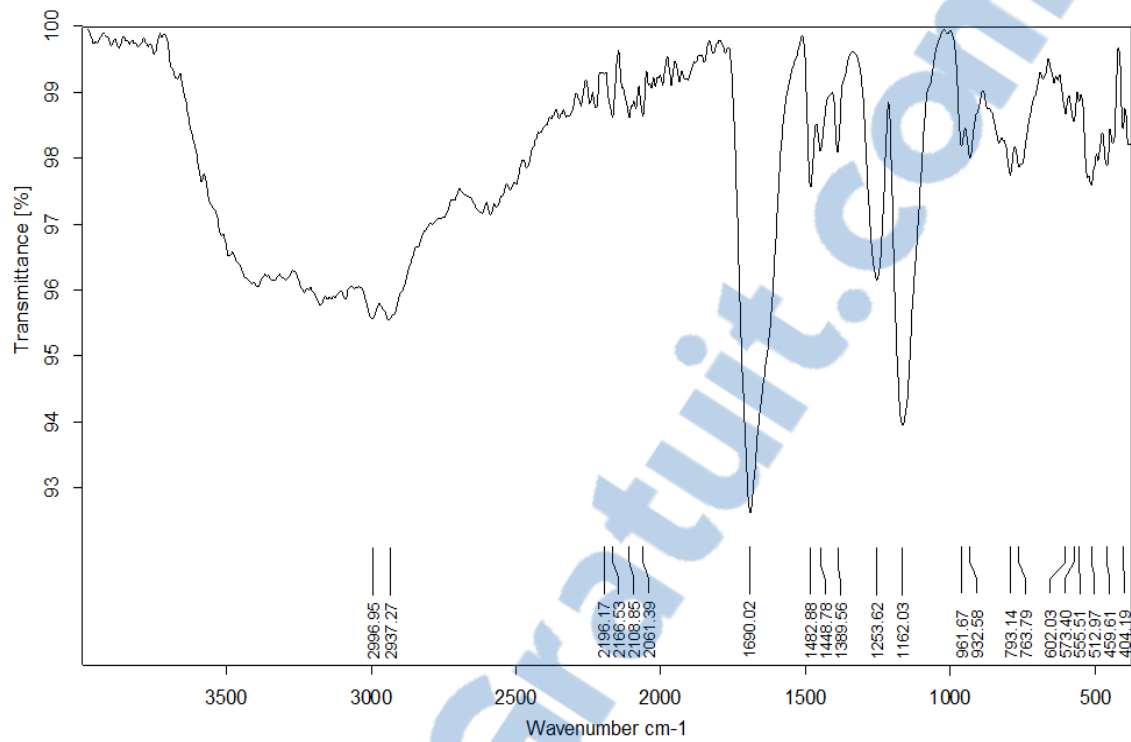
ANNEXE I

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

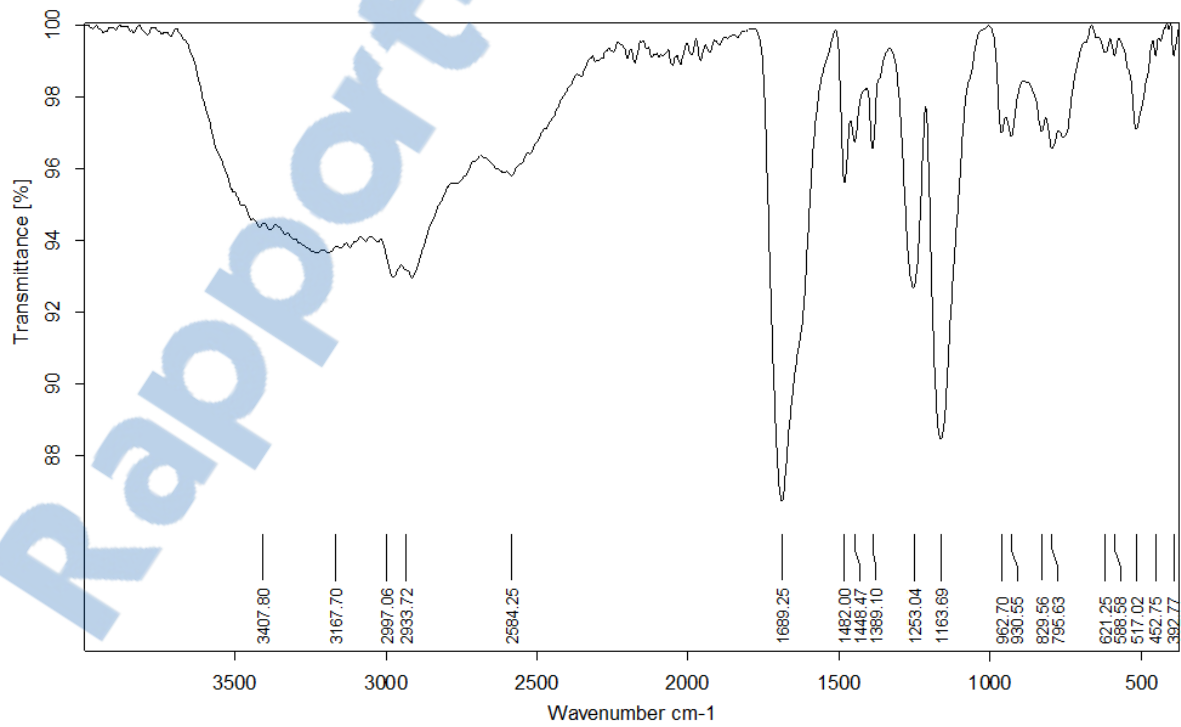
N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO ₅	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercuré total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

PH : Potentiel d'hydrogène
 DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matière en suspension

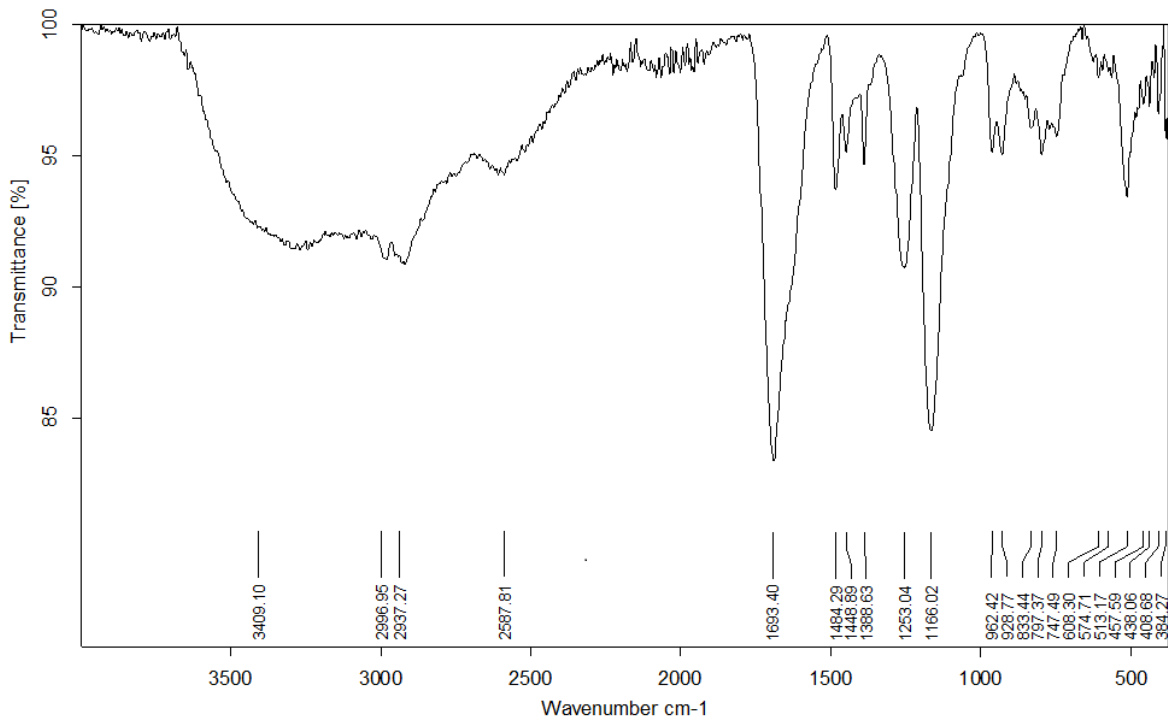
Annexe 2 : Spectres Infrarouge



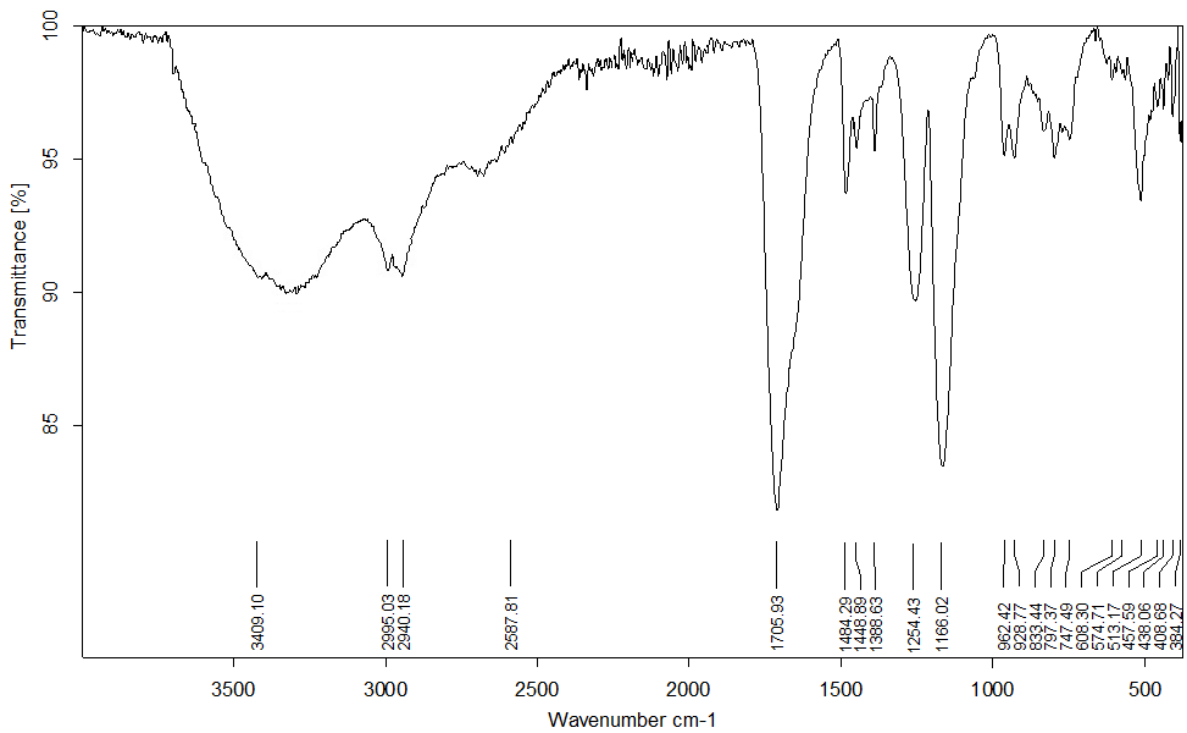
Annexe 2-1: Spectre FTIR de PAMA



Annexe 2-2 : Spectre FTIR de P(AMA-MA1)

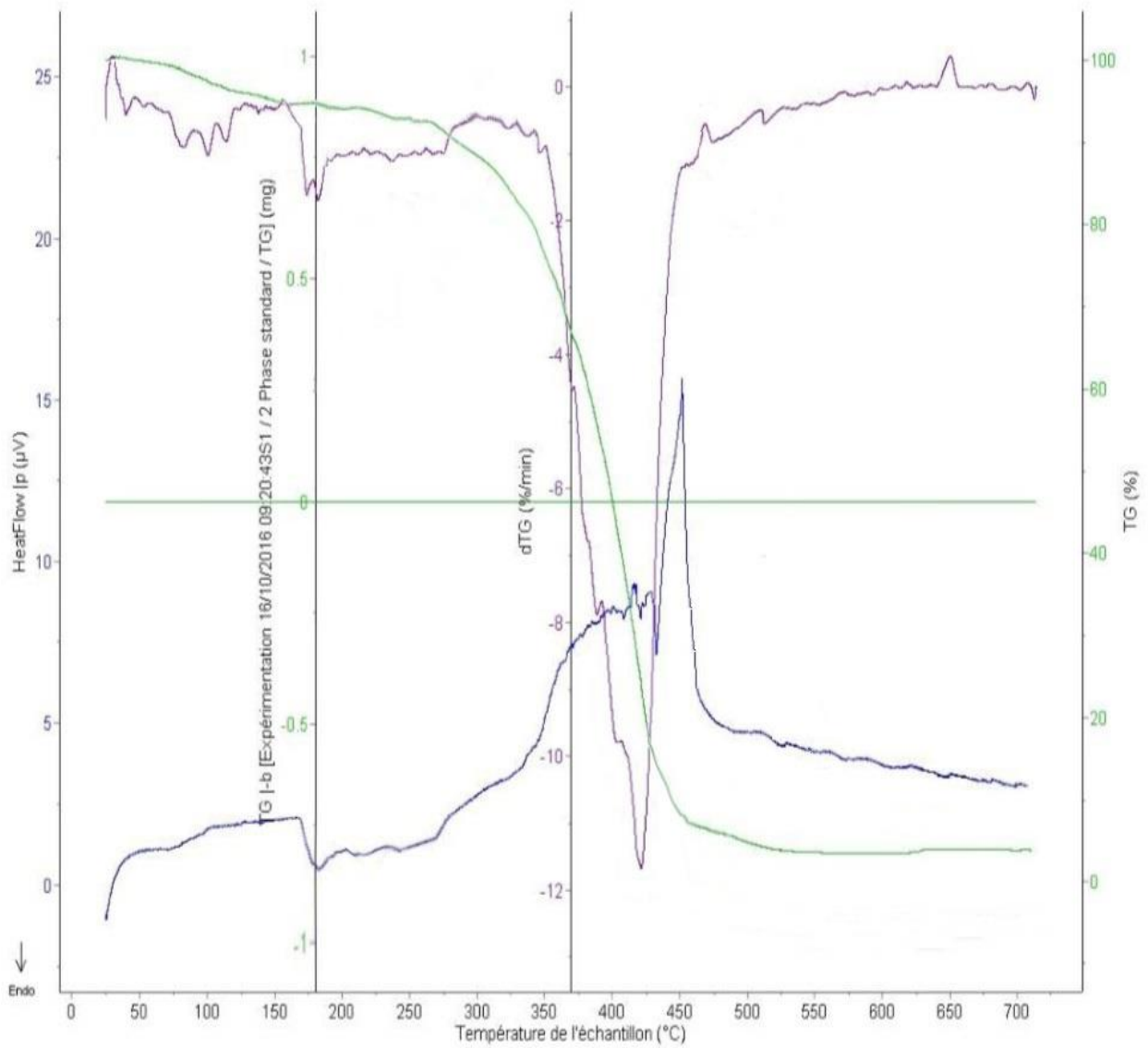


Annexe 2-3 : Spectre FTIR de P(AMA-MA3)

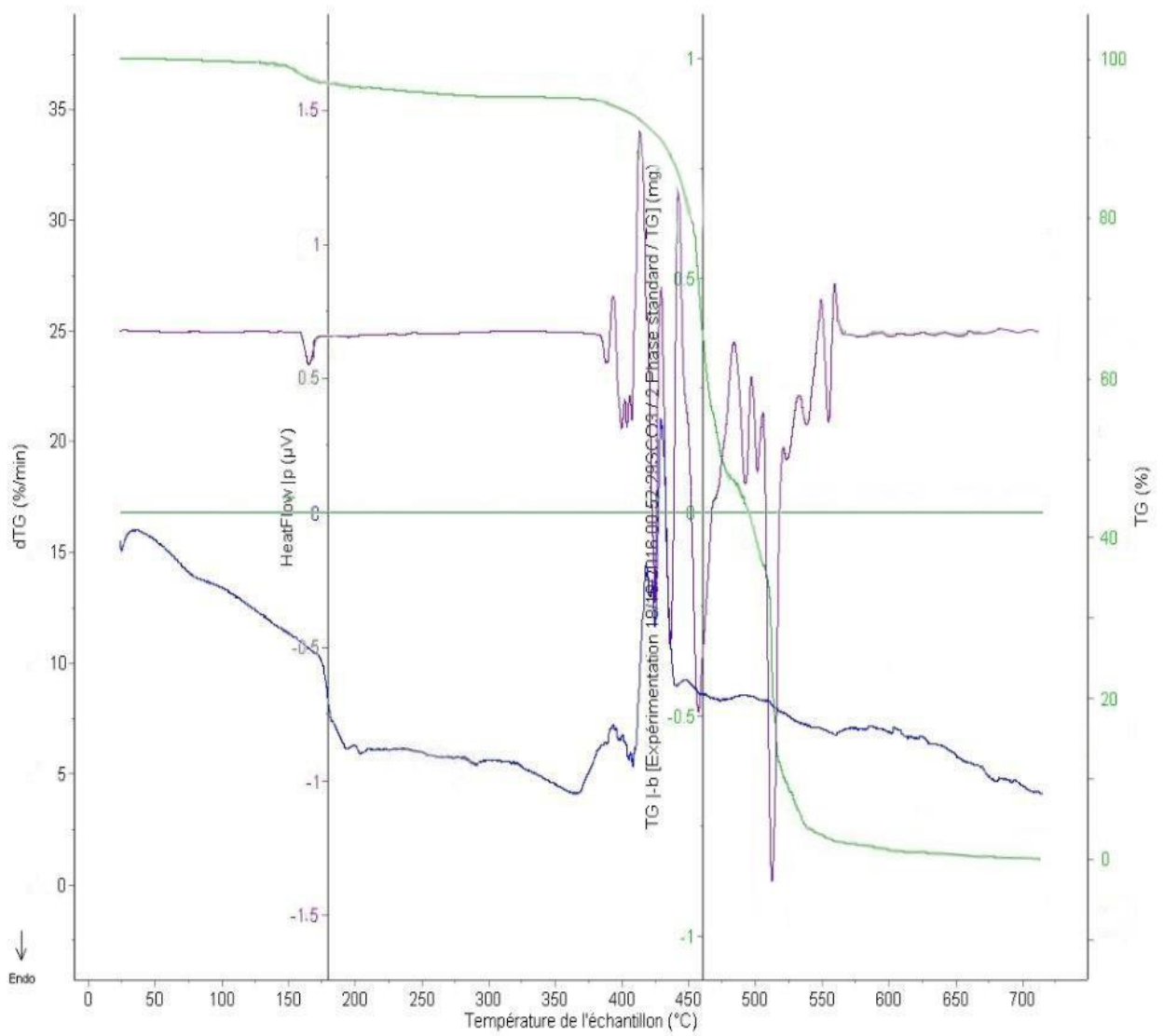


Annexe 2-4 : Spectre FTIR de P(AMA-MA5)

Annexe 3 : Analyse thermogravimétrique



Annexe 3-1 : Thermogramme de l'hydrogel de PAMA



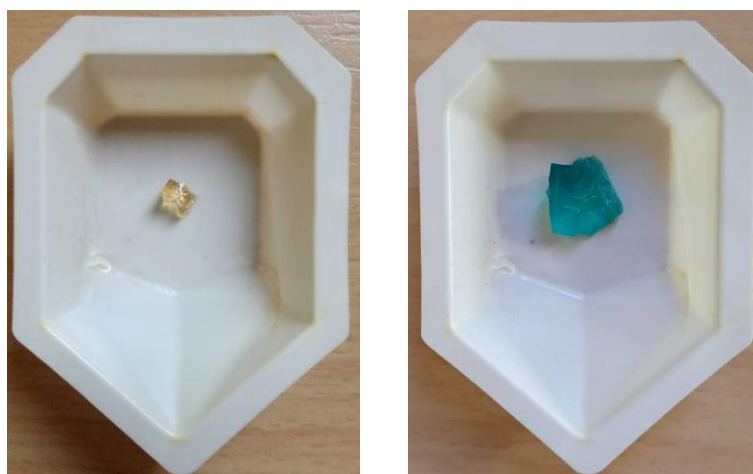
Annexe 3-2 : Thermogramme de l'hydrogel de P(AMA-MA5)

Annexe 4 : Taux de gonflement

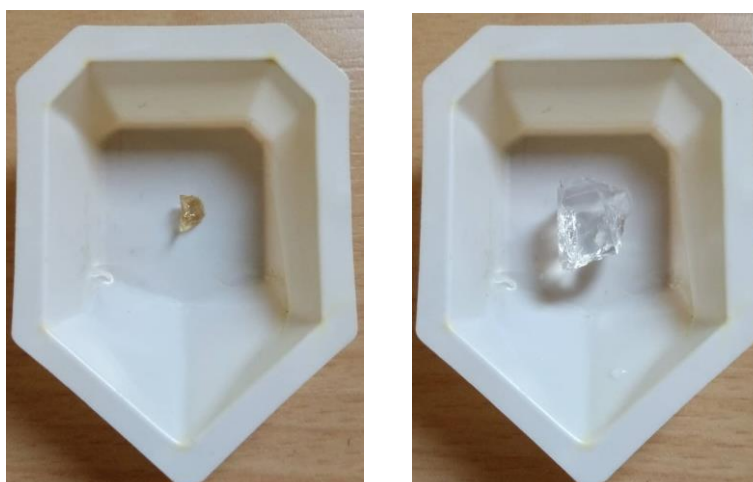
Tableau 1 : Taux de gonflement des hydrogels de poly(AMA-MA) à pH différents

Hydrogels	SR _e (%) pH= 4	SR _e (%) pH= 5,5	SR _e (%) pH= 6	SR _e (%) pH= 7,2	SR _e (%) pH= 8
PAMA	1368	2166	2611	3005	2664
P(AMA-MA1)	1695	2572	3017	3462	3031
P(AMA-MA3)	1982	2978	3358	3869	3239
P(AMA-MA5)	2100	3279	3791	4419	3700

Annexe 5 : L'hydrogel de P(AMA-MA5) avant et après adsorption du cuivre



Annexe 6 : L'hydrogel de P(AMA-MA5) avant et après adsorption du zinc



« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi ».

A. Einstein

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'une série d'hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique) afin de les tester en qualité de matériaux adsorbants pour la dépollution des métaux lourds (cuivre, zinc) des effluents industriels. Les hydrogels de poly(acide méthacrylique-co-acide maléique), poly(AMA-MA), ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire en utilisant le persulfate de potassium (KPS) comme amorceur et le N,N méthylène-bis-acrylamide (MBA) comme agent de réticulation. Le taux de l'acide maléique a été varié entre 0 et 5 % en masse. Les matériaux ainsi synthétisés seront caractérisés par différentes techniques d'analyses telles que FTIR, ATG et MEB. Une étude préliminaire de l'influence de certains paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal et la composition du l'adsorbant a été réalisée afin d'identifier l'influence de chaque paramètre indépendamment sur la capacité d'adsorption des ions du cuivre et du zinc par les hydrogels. La modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'étude de désorption des ions métalliques par les hydrogels de poly(AMA-MA) seront aussi examinées.

Mots clés :

Hydrogels; Acide méthacrylique; Acide maléique; Polymérisation; Gonflement; Adsorption; Métaux lourds; Cinétiques; Isothermes; Désorption.