

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.- Introduction	6
I.1- Notions d'hydrogels	6
I.2- Rappels bibliographiques sur quelques types de réseaux préparés à partir de la N-Vinyl pyrrolidone et de l'Acide acrylique	8
I.2.1- Synthèse d'hydrogels à base de poly (N-vinylpyrrolidone) et de poly (acideacrylique) par voie chimique	8
I.2.2 - Hydrogels formés de ter-polymères à base de poly (acide méthacrylique), de poly(N-vinylpyrrolidone) et de poly (éthylèneglycol)	8
I.2.3- Synthèse de nouvelles nanoparticules à base d'acide méthacrylique	9
I.2.4 - Hydrogels de nano-composites super-absorbants préparés par copolymérisation radicalaire d'acide méthacrylique et d'acrylamide greffés sur une branche de maïs	10
I.2.5 -Synthèse de nouveaux hydrogels à base d'acide méthacrylique et de bromure d'ammonium de N- diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle.....	11
I.2.6 - Hydrogels formés à partir de poly (N-vinyl pyrrolidone) et de poly (vinyl alcool) par voie physique	12
I.3 - Méthodes de caractérisation des hydrogels	13
I.3.1 - Caractérisation structurale par spectroscopie par infrarouge (FTIR)	13
I.3.2- Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par thermogravimétrie(ATG)	14
I.3.3- Caractérisation morphologique des hydrogels	15

CHAPITRE II - SYNTHÈSE ET CARACTERISATION D'HYDROGELS DE POLY (AMA-co-NVP-re-BAA)

II.1- Synthèse et caractérisation d'hydrogels de poly (Acide méthacrylique -co-N- vinylpyrrolidone-re-Bisacrylamide)	18
---	----

II.1.1- Synthèse d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	18
II.1.2- Caractérisation des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)....	20
II.1.2.1 - Analyse par spectroscopie infrarouge	20
II.1.2.2 - Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à balayage	26
II.1.3 - Analyse thermique par thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC-DTG)	28
II.2 - Conclusion	31

CHAPITRE III - PROPRIETES DE GONFLEMENT ET ETUDE RHEOLOGIQUE DES HYDROGELS DE POLY (AMA-co-NVP-re-BAA)

III.1- Rappels bibliographiques sur les propriétés de gonflement et sur les propriétés rhéologiques des hydrogels	33
III.1.1- Propriétés de gonflement des hydrogels	33
III.1.2- Propriétés rhéologiques des hydrogels	35
III.2- Propriétés de gonflement des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	36
III.3- Propriétés rhéologiques des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	43
III.3.1- Etude de la contrainte de cisaillement et de la viscosité des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	44
I.3.2 - Etude de la viscoélasticité, du module de perte et de la tangente δ des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	46
III.4 - Conclusion	48

CHAPITRE IV - APPLICATION DES HYDROGELS DE POLY (AMA-co-NVP-re-BAA) A LA SORPTION DU COLORANT INDUSTRIEL BLEU DE TRISACRYLAMIDE X-GRL 300%

IV.1- Rappel bibliographique sur la capacité et la cinétique de sorption des colorants.	51
IV.1.1- Influence de la température sur la capacité de sorption	52
IV.1.2- Cinétique de sorption	53

IV.1.3- Isothermes de sorption	54
IV.1.3.1- Isotherme de sorption de Langmuir	55
IV.1.3.2- Isotherme de sorption de Freundlich	55
IV.1.4- Etude Thermodynamique	56
IV.2- Capacité de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	56
IV.3- Cinétique de sorption du colorant bleu de trisacrylamide.....	67
IV.3.1- Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption du colorant bleu de trisacrylamide.....	68
IV.3.2- Application du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire à la sorption du colorant bleu de trisacrylamide.....	73
IV.4 - Isotherme de sorption du colorant bleu de trisacrylamide.....	78
IV.4.1 - Isotherme de sorption de Langmuir du colorant bleu de trisacrylamide.....	78
IV.4.2 - Isotherme de sorption de Freundlich du colorant bleu de trisacrylamide.....	80
IV.5 - Etude thermodynamique de la sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	82
IV.6 - Conclusion	84

CHAPITRE V - APPLICATION DES HYDROGELS DE POLY (AMA-co-NVP-re-BAA) A LA RETENTION DU PLOMB (II) ET DU CADMIUM(II)

V.1 - Quelques rappels bibliographiques sur l'élimination du plomb(II) et du cadmium (II)	87
V.2 - Etude des capacités de sorption des métaux Pb^{2+} et Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	88
V.3 - Cinétique de sorption du plomb(II) et du cadmium(II)	96
V.3.1 - Application du modèle cinétique de pseudo-ordre2 à la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+}	96

V.3.2 - Application du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire à la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+}	106
V.3.2.1 - Cinétique de sorption de l'ion Pb^{2+} selon le modèle de diffusion intra-particulaire	106
V.3.2.2 - Cinétique de sorption de l'ion Cd^{2+} selon le modèle de diffusion intra-particulaire.....	110
V.4 - Conclusion	115
CONCLUSION GENERALE	116
PARTIE EXPERIMENTALE	119
I- Produits et réactifs utilisés	119
I.1 – Acide méthacrylique	119
I.2 - N-Vinylpyrrolidone	119
I.3 – Bisacrylamide	119
I.4 – Bleu de trisacrylamide X-GRL 300%	119
II- Réactions de synthèse d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	120
II.1 - Hydrogels de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA)	121
II.2 - Hydrogels de ploy (AMA- co-47,5%NVP-re-BAA)	121
II.3 - Hydrogels de ploy (AMA- co-85%NVP-re-BAA)	121
III- Tests de solubilité	122
IV- Méthodes d'analyse utilisées	122
IV.1- Spectroscopie d'adsorption infrarouge	122
IV.2 - Microscopie électronique à balayage (MEB)	122
IV.3 - Analyse thermique par thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC-DTG)	122
IV.4 - Spectroscopie d'absorption ultraviolette	122
IV.5 - Colorimétrie	123
IV.6 - Spectrométrie d'absorption atomique	123

V-	Détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300%	123
REFERENCES		125

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : <i>Conditions de préparation et composition des hydrogels composites de poly (NVP-co-nBMA).</i>	13
Tableau II.1 : <i>Conditions expérimentales de synthèse des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (solvant : H₂O, température 60°C amorceur KPS et BAA : agent réticulant</i>	20
Tableau II.2: <i>Valeurs des nombres d'ondes des principales bandes d'absorption caractéristiques de l'acide méthacrylique(AMA), observées par spectroscopie infrarouge FTIR</i>	23
Tableau II.3: <i>Valeurs des nombres d'ondes des principales bandes d'absorption caractéristiques du bisacrylalmide(BAA), observées par spectroscopie infrarouge FTIR</i>	23
Tableau II.4 : <i>Valeurs des nombres d'ondes relatives aux principales bandes d'absorption caractéristiques observées pour les hydrogels de poly (AMA-co- NVP-re-BAA)</i>	25
Tableau II.5: <i>Taux de dégradation, température de fusion et DTG des hydrogels au cours de la première étape</i>	29
Tableau II.6 : <i>Taux de dégradation, température de fusion et DTG des hydrogels au cours de la deuxième étape</i>	30
Tableau II.7: <i>Taux de dégradation, température de fusion et DTG des hydrogels au cours de la troisième étape</i>	30
Tableau III.1 : <i>Valeurs des taux de gonflement à l'équilibre, des hydrogels dans l'eau distillée, aux pH=2 ; 6,8 et 10 et à 25°C et 37°C.</i>	43
Tableau IV.1 : <i>Paramètres d'isothermes de sorption du colorant cristal violet par la zéolite naturelle de Clinoptilolite</i>	55
Tableau IV.2: <i>Valeurs du paramètre thermodynamique ΔG^0 de l'adsorption du colorant remazol bleu brillant (RBB) sur la boue rouge</i>	56
Tableau IV.3 : <i>Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 et T=25°C</i>	66
Tableau IV.4 : <i>Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 et T=37°C</i>	66

Tableau IV.5 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 et à T=25°C ; T=37°C.	67
Tableau IV.6: Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre du bleu trisacrylamide et des coefficients de corrélation à pH=6,8 et à température de 25°C.	72
Tableau IV.7 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre du bleu trisacrylamide et des coefficients de corrélation à pH neutre à température 37°C.	72
Tableau IV.8 : Valeurs des constantes cinétiques de diffusion intra-particulaire de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à T=25°C et pH=6,8.	77
Tableau IV.9 : Valeurs des constantes cinétiques de diffusion intra-particulaire de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à T=37°C et pH=6,8.	78
Tableau IV.10 : Paramètres des isothermes de sorption de Langmuir du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à T=25°C et T=37°C	80
Tableau IV.11 : Valeurs des paramètres du modèle de sorption de Freundlich	82
Tableau IV.12 : Valeurs des paramètres thermodynamique ΔG^0 de sorption du colorant bleu de trisacrylamide à T=25°C.	83
Tableau IV.13 : Valeurs des paramètres thermodynamique ΔG^0 de sorption du colorant bleu de trisacrylamide à T=37°C.	83
Tableau V.1 : Capacité de sorption à l'équilibre des métaux (Cd^{2+}) et (Pb^{2+}) à différentes concentrations.	87
Tableau V.2 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre des ions Pb^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 ; T=25°C et 37°C	95
Tableau V.3 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre des ions Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 ; T=25°C et 37°C.	96
Tableau V.4 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second Ordre des ions Pb^{2+} et des coefficients de corrélation, à pH=6,8 ; T= 25°C	100
Tableau V.5 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second Ordre des ions Pb^{2+} et des coefficients de corrélation, à pH=6,8 ; T= 37°C	100

Tableau V.6 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre des ions Cd^{2+} et des coefficients de corrélation, $pH=6,8$; $T=25^{\circ}C$.	104
Tableau V.7 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre des ions Cd^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$; $T=37^{\circ}C$.	105
Tableau V.8 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=25^{\circ}C$.	109
Tableau V.9 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=37^{\circ}C$.	110
Tableau V.10 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=25^{\circ}C$.	114
Tableau V.11 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=37^{\circ}C$.	114

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : <i>Gonflement d'un hydrogel dans une solution aqueuse</i>	7
Figure I.2 : <i>(a)-Réticulât de nature chimique (André et al. 2013)</i> <i>(b)-Réticulât de nature physique (Moreno et al. 2015)</i>	7
Figure I.3 : <i>Synthèse d'un hydrogel de poly (N-vinylpyrrolidone-co-acide acrylique)</i>	8
Figure I.4 : <i>Synthèse d'hydrogels de poly [(AMA-co-NVP) -g-EG] sensibles au changement de pH :</i>	9
Figure I.5 : <i>Synthèse d' hydrogels de Poly (styrène-co-acide méthacrylique)/ Fe_3O_4 (Hayasi et al. 2016).</i>	10
Figure I.6: <i>Synthèse d'hydrogels super-absorbants à base de branche de Mais.</i>	11
Schéma I.1: <i>Schéma réactionnel de synthèse des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).</i>	12
Figure I.7: <i>Synthèse d'hydrogels physiques à partir de mélanges de (poly vinyl alcool/ poly N, vinyl pyrrolidone).</i>	12
Figure I.8 : <i>Spectroscopie FTIR d'hydrogels de poly (NVP-co-n BMA).</i>	14
Figure. I.9 : <i>Thermogramme ATG et DSC d'hydrogels de chitosane-g-polyacrylamide(PAAm)/ carboxymethylcellulose(CMC de 0 à 100%).</i>	15
Figure I.10: <i>Microscopie électronique à balayage des hydrogels de poly (AAm-co-NVP)/CS</i>	16
Schéma II.1 : <i>Schéma réactionnel de synthèse d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)</i>	19
Figure II.1 : <i>Spectre FTIR de l'acide méthacrylique à l'état solide</i>	21
Figure II.2 : <i>Spectre FTIR du Bisacrylamide à l'état solide</i>	22
Figure II. 3: <i>Spectres FTIR à l'état solide</i>	24
Figure II.4: <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	27
Figure II.5: <i>Thermogrammes (ATG-DSC-DTG)</i>	29
Figure III.1 : <i>Taux de gonflement d'un hydrogel de pectine-PVA-co-poly(AMPS) au sein d'une solution tampon de tramadol HCl</i>	34



Figure III.2: <i>Taux de gonflement, en fonction du temps d'un hydrogel TG-cl-(PVP-co-PAMPSA), à différents pH, et à différentes températures.</i>	35
Figure III. 3 : <i>(1) Contrainte de cisaillement,(2) viscosité</i>	35
Figure III.4 : <i>(1) Elasticité (2) module de perte (3) angle de phase</i>	36
Figure III.5 : <i>Variations des taux de gonflement, au cours du temps, des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à pH=6,8</i>	37
Figure III.6 : <i>Variations des taux de gonflement à l'équilibre, en fonction du pH (acide, neutre et basique), des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)</i>	40
Figure III.7: <i>Variations des taux de gonflement, en fonction de la température, des hydrogel de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à 25°C et 37°C et à pH=2 ; 6,8 et 10</i>	42
Figure III.8 : <i>Rhéologie des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)</i>	45
Figure III.9 : <i>Variations de la viscoélasticité G', du module de perte G'', et de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence angulaire ω</i>	47
Figure IV.1 : <i>Variations des capacités de sorption, au cours du temps, du cristal Violet par la Clinoptilolite naturelle, à différentes concentrations.</i>	52
Figure IV.2: <i>Variations des capacités d'adsorption, en fonction de la température, du colorant Remazol Brilliant.</i>	53
Figure IV.3 : <i>Courbes du modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des colorants rouge d'acide14 et rouge d'acide 18 par le charbon actif.</i>	53
Figure IV.4 : <i>Courbes du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire des Colorants rouges d'acides 14 et rouge d'acide 18 au sein du charbon actif.</i>	54
Figure IV.5 : <i>Photos montrant la sorption du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à 10% ; 47,5% et 85%NVP (pH = 6,8 ; $C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $m_{\text{hydrogel}}=30\text{mg}$)</i>	57
Figure IV.6: <i>Variations des capacités de sorption, au cours du temps, du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales, à pH=6,8 et T=25°C.</i>	59
Figure IV.7: <i>Variations des capacités de sorption, au cours du temps, du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales, à pH=6,8 et T=37°C.</i>	61
Figure IV.8: <i>Variations des capacités de sorption, en fonction de la température, du colorant bleu de trisacrylamide par le poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentration initiales, T= 25°C et 37°C.</i>	63

- Figure IV.9 :** *Variations des capacités de sorption à l'équilibre en fonction des concentrations initiales du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à $T=37^{\circ}\text{C}$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.* 65
- Figure IV.10 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par le poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$* 68
- Figure IV.11 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$* 69
- Figure IV.12:** *Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$* 69
- Figure IV.13:** *Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$* 70
- Figure IV.14 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$* 70
- Figure IV.15:** *Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.* 71
- Figure IV.16 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA), à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$* 74
- Figure IV.17 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA), à $T=37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.* 74
- Figure IV.18 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA), à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.* 75
- Figure IV.19 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA), à $T=37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.* 75
- Figure IV.20:** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA), à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.* 76

Figure IV.21 : <i>Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA), à T=37°C et pH=6,8.</i>	76
Figure IV.22 : <i>Isothermes de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA- co-NVP-re-BAA), à T=25°C, selon le modèle de Langmuir</i>	79
Figure IV.23 : <i>Isothermes de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA- co-NVP-re-BAA), à T=37°C, selon le modèle de Langmuir</i>	79
Figure IV.24 : <i>Isothermes de sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA),à T=25°C, selon le modèle de Freundlich</i>	81
Figure IV.25 : <i>Isothermes de sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à T=37°C, selon le modèle de Freundlich</i>	81
Figure V.1: <i>Courbes de cinétique d'adsorption par diffusion intra-particulaire des métaux Cd^{2+} et Pb^{2+} sur charbon actif des plantes Typha angustifolia (TC) et Salix matsudana (SC).</i>	88
Figure V.2: <i>Variations des capacités de sorption des ions Pb^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales en Pb^{2+} et à T=25°C, T=37°C.</i>	91
Figure V.3: <i>Variations des capacités de sorption des ions Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales en Cd^{2+} à T=25°C, T=37°C.</i>	94
Figure V.4 : <i>Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$;T= 25°C et pH=6,8 .</i>	97
Figure V.5 : <i>Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA); $m_{hydrogel} = 30mg$;T= 37°C et pH=6,8 .</i>	97
Figure V.6 : <i>Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$;T= 25°C et pH=6,8.</i>	98
Figure V.7 : <i>Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$;T= 37°C et pH=6,8.</i>	98
Figure V.8 : <i>Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA); $m_{hydrogel} = 30mg$;T= 25°C et pH=6,8.</i>	99

Figure V.9 : *Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 99

Figure V.10 : *Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 101

Figure V.11: *Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-10%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 102

Figure IV.12 : *Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 102

Figure V.13 : *Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 103

Figure V.14 : *Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 103

Figure V.15 : *Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 104

Figure V.16 : *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 106

Figure V.17 : *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 107

Figure V.18 : *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 107

- Figure V.19 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire d'ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 108
- Figure V.20 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire d'ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 108
- Figure V.21 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 109
- Figure V.22 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 111
- Figure V.23 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-5%BAA); $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 111
- Figure V.24 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 112
- Figure V.25 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 112
- Figure V.26 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 113
- Figure V.27 :** *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.* 113

LISTE DES ABREVIATIONS

AA : acide acrylique.

AAm : acrylamide.

ADAB : bromure d'ammonium de N-dimethyl dodecyl acrylate d'éthyle.

Ag^+ : ion argent monovalent .

AgNPs : nanoparticules d'argent .

AIBN : Azobisisobutyronitrile.

AMA : acide méthacrylique.

AMPS : (2-Acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique).

ATG: analyse thermogravimétrique.

BAA: bisacrylamide .

BM : branche ou squelette de maïs.

C_0 : concentration initiale du colorant ou métal (mg/L).

Cd(II) : cadmium(II).

C_e : concentration du colorant ou métal à l'équilibre (mg/L).

Clino : clinoptilolite.

CMC : carboxymethyl cellulose .

C_t : concentration du colorant ou métal en fonction du temps (mg/L).

CTS : chitosane .

CTS-g-PAAm/CMC : chitosane-gréffé- polyacrylamide/ carboxymethyl cellulose.

CV : Crystal Violet.

DEGDMA : diethylene glycol dimethacrylate .

DSC : analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage.

DTG : différentielle thermogravimétrique.

Fe_3O_4 : tétr oxyde de fer .

G' : viscoélasticité.

G'' : module de perte.

IR : analyse par spectroscopie infrarouge.

k_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo ordre 2 ($\text{g}/\text{mg}.\text{min}$).

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: peroxydisulfate de potassium ou persulfate de potassium .

K_d : coefficient de distribution.

k_f : constante de Freundlich (L/g).

k_i : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$).

K_L : constante d'adsorption de Langmuir indiquant l'énergie d'adsorption (L/g).

KPS : persulfate de potassium.

m : masse de l'adsorbant à l'état sec (g).

m_0 : masse de l'hydrogel à l'état sec.

MEB : microscopie électronique à balayage.

m_t : masse de l'hydrogel à l'état gonflé dans l'eau distillée.

n : facteur d'hétérogénéité.

NVP : N-vinylpyrrolidone .

$\text{P}(\text{NVP-co-nBMA})$: poly (N-vinyl pyrrolidone-copolymérisé-n-butyl methacrylate).

PAAm : polyacrylamide.

$\text{Pb}(\text{II})$: plomb(II).

PNVP : poly (N-vinyl pyrrolidone).

poly ((PVP) -co-poly(AMPSA)) : poly (poly (vinylpyrrolidone) -copolymérisé-poly (acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique)).

poly (AAm-co-AcI) : poly (acrylamide-copolymérisé-acide itaconique).

poly (AAm-co-NVP)/CS : poly (acrylamide-copolymérisé-N-vinylpyrrolidone)/chitosane

poly (AMA-co-NVP-re-BAA) : poly (acide méthacrylique-copolymérisé-N-vinylpyrrolidone-réticulé-bisacrylamide).

poly [(AMA-co-NVP) -g-EG] : [(poly (acide méthacrylique)-copolymérisé-poly (N-vinylpyrrolidone))-gréffé - poly (éthylèneglycol)].

poly(St-co-AMA) : poly(styrène-copolymérisé-acide méthacrylique).

PVA : poly (vinyl alcool).

PVA : polyalcoolvinylique.

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité de sorption maximale du colorant (mg/g).

q_t : quantité de soluté adsorbée en fonction du temps (mg/g).

R : constante des gaz parfaits.

R^2 : coefficient de corrélation.

RB : Rhodamine B.

RBB : remazol bleu brillant.

T : température.

t : temps (min).

TMPTMA : triméthylolpropane triméthacrylate .

V: volume de la solution (L).

ΔG° : enthalpie libre.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis qu'il existe, l'homme a toujours cherché à survivre, à bien vivre et à améliorer son confort. Au fur et à mesure que la civilisation avance, les moyens qu'il utilise pour arriver à ses fins, se perfectionnent et deviennent de plus en plus rentables. Des simples outils utilisant les atouts de la nature, on est passé à de véritables usines très perfectionnées et très productives.

Mais le revers de la médaille est là. Ces bijoux que sont les usines, consomment les richesses de la terre et rejettent leurs déchets dans la nature. Ces derniers qui sont de diverses sortes constituent souvent des polluants et contaminent ainsi notre environnement, mettant en péril la santé de tous les habitants de la terre : l'homme, les animaux et la nature. Ces résidus sont déversés dans l'eau, l'air ou le sol. Parmi ces rejets polluants industriels, nous pouvons citer les colorants et les métaux lourds qui sont souvent déversés dans les eaux.

Notre humble contribution à la recherche de moyens d'élimination de ce type de déchets fait l'objet de ce travail. En effet, compte tenu de la nocivité inhérente à ces déchets et des nombreux travaux qui ont porté sur les méthodes d'élimination de ces derniers, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la mise en œuvre de nouveaux matériaux, en l'occurrence des hydrogels de poly (AMA-co- NVP-re-BAA), susceptibles d'apporter des solutions à la problématique relative à ce type de pollution. Dans ce contexte, divers procédés, et méthodes d'élimination des colorants et des métaux lourds ont été mises en œuvre. Parmi ces procédés de dépollution, nous pouvons citer la coagulation et la floculation (Karthik et al. **2008**), la séparation membranaire (Ciardelli et al. **2001**), l'électrolyse (Lafont et al. **2008**), l'oxydation ou ozonation (Muthukumar et Selvakumar. **2004**), l'électro-coagulation (Alinsafi et al. **2005**), l'extraction par solvant (Testard et al. **2007**), l'osmose inverse (Thekkedath et al. **2007**) et l'adsorption sur charbon actif (Moura et al. **2001**). Les hydrogels super absorbants ont connu beaucoup d'engouement ces dernières années en raison de leurs nombreuses applications potentielles liées à leur propriétés d'adsorption (Chang et al. **2010**). En effet, ces propriétés d'adsorption ont été mises à profit dans de nombreuses applications parmi lesquelles leur mise en œuvre dans les techniques d'élimination des colorants et des métaux lourds (Shalla et al. **2018**). L'efficacité d'adsorption dépend, de façon prépondérante, de la nature des

matériaux utilisés comme adsorbants. Parmi les différents types d'adsorbants, nous nous sommes intéressés à de nouveaux matériaux, à base de polymères poreux, tels que les hydrogels qui sont doués d'une grande capacité de sorption des métaux lourds et des colorants. Ces hydrogels sont des réseaux tridimensionnels insolubles dans l'eau mais qui sont doués d'un énorme pouvoir absorbant (Thambi et Lee. **2017**). Ces derniers peuvent être des matériaux parfois hydrophiles porteurs de groupes fonctionnels acides carboxyliques, amines, hydroxyles, etc... (Osman et al. **2005**; Ramírez et al. **2011**).

Les hydrogels peuvent être classés selon le type de réticulation mis en jeu:

- Ceux qui sont chimiquement formés se composent de chaînes macromoléculaires reliées par des liaisons covalentes.
- Ceux qui sont physiquement formés comportent des chaînes macromoléculaires reliées à l'aide de forces électrostatiques, de liaisons hydrogène ou de forces de Van der Waals (Shibayama et Tanaka. **1993**).

L'existence d'une structure poreuse au sein d'un hydrogel permet, d'une certaine façon, d'améliorer le taux de sorption en favorisant la diffusion de l'eau dans l'hydrogel (Saber-Samandamri et al. **2013**). Par conséquent, les hydrogels poreux qui sont des polymères hydrophiles structurellement réticulés sont capables d'absorber de grandes quantités d'eau au cours du temps (Mahdavinia et al. **2009**). De plus, ces matériaux sont susceptibles de subir un gonflement sélectif en réponse à différents stimuli tels que le pH, la température ou la force ionique (Khare et Peppas. **1995** ; Samchenko et al. **2011**). En milieu acide, par exemple, les groupes ammonium quaternaire de certains hydrogels se repoussent, ce qui favorise le gonflement de ces derniers (Samuel et Hudson. **2004**). Pour étudier le comportement de gonflement et de sorption des colorants et des métaux au cours du temps par ces hydrogels, beaucoup d'auteurs se sont intéressés à l'étude de la cinétique de sorption (Gong et al. **2008** ; Cao et al. **2014** ; Hameed et al. **2008**; Mandal et Ray. **2015**) ainsi que des isothermes de sorption (McKay et al. **2014**). Les propriétés de sorption de ces hydrogels dépendent généralement de leur taux de gonflement en poids ou en volume. Les valeurs de ces taux de gonflement dépendent principalement des paramètres thermodynamiques tels que la température et le pH (Devine et Higginbotham. **2003**).

L'intérêt suscité par ces hydrogels nous a amenés à procéder à la synthèse d'une série de nouveaux hydrogels à base de poly (acide méthacrylique) et de poly (N-vinylpyrrolidone).

La stratégie de synthèse de ces hydrogels que nous avons adoptée repose sur la copolymérisation radicalaire du monomère d'acide méthacrylique (AMA) et en présence d'un co-monomère, en l'occurrence, la N-vinylpyrrolidone (NVP), sous l'action d'un agent réticulant, à savoir, le Bisacrylamide (BAA), en utilisant comme amorceur le persulfate de potassium (KPS) et comme solvant l'eau. La synthèse de ces hydrogels a été réalisée en faisant varier les taux de NVP (10% ,47.5% ,85%).

Ces hydrogels ont été ensuite caractérisés par l'analyse par spectroscopie infrarouge (IR), l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG), différentielle thermogravimétrique (DTG) ainsi que par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Afin de mettre en évidence le pouvoir absorbant de ces matériaux à base de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), nous nous sommes d'abord intéressés à leurs propriétés de gonflement dans l'eau distillée, respectivement, en milieu basique, acide et neutre. Ces propriétés de gonflement ont été exprimées par les taux de gonflements en poids.

L'évaluation de leurs propriétés de gonflement nous a amenés à nous intéresser aux applications potentielles de ces hydrogels dans le domaine environnemental. Nous avons alors étudié la sorption, par ces réseaux, de colorants industriels, en l'occurrence, le bleu de trisacrylamide X-GRL 300%.

Nous nous sommes également intéressés à l'évaluation de leur capacités de sorption ou de rétention de deux métaux, en l'occurrence le plomb Pb(II) et le cadmium(II).

L'évaluation des capacités de sorption nous a permis de mener une étude des cinétiques de sorption et des isothermes de rétention du colorant bleu de trisacrylamide (X-GRL 300%) ainsi que des métaux Pb(II) et Cd(II).

La thèse qui rapporte ces travaux est ainsi composée de cinq chapitres.

Le premier chapitre porte sur quelques rappels bibliographiques concernant les hydrogels, notamment leurs méthodes de synthèse, de caractérisation ainsi que leurs applications.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse et la caractérisation des hydrogels de poly (AMA-co- NVP-re-BAA).

Le troisième chapitre concerne les propriétés de gonflement et l'étude rhéologique des hydrogels de poly (AMA-co- NVP-re-BAA).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'application des hydrogels de poly (AMA-co- NVP-re-BAA) à la sorption du colorant industriel bleu de trisacrylamide X-GRL 300%.

Le cinquième chapitre concerne l'application des hydrogels de poly (AMA-co- NVP-re-BAA) à la sorption de deux métaux, le plomb Pb(II) et le cadmium(II).

Enfin, la thèse se termine par une conclusion générale suivie d'une partie expérimentale.

Perspectives de recherche

Les résultats relatifs à la synthèse des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à l'étude de leurs propriétés de gonflement et à leur application dans la rétention du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% et des métaux plomb(II) et cadmium(II) ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. Celles-ci porteraient sur l'élaboration et la caractérisation physico-chimique de nouveaux matériaux susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications potentielles, notamment dans les domaines environnemental, biomédical et agricole.

CHAPITRE I

RAPPELS

BIBLIOGRAPHIQUES

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème général des hydrogels ou réseaux tridimensionnels (Ahmed et al. **2013**) qui sont généralement préparés à partir d'un ou de plusieurs monomères (Buchholz, Graham. **1998**). Ces hydrogels possèdent deux caractéristiques principales : ils sont insolubles, dans l'eau ou dans les solvants organiques, et sont capables d'absorber une grande quantité d'eau pouvant aller jusqu'à 99% de leurs poids (Ahmed. **2015**). Ces propriétés ont suscité beaucoup d'intérêt, au cours de ces dernières décennies, et ont permis à ces hydrogels de donner lieu à des applications dans de nombreux domaines (Peppas, Harland. **1991**), notamment dans le domaine environnemental. Parmi les réseaux tridimensionnels qui ont été déjà préparés, il y'a lieu de souligner l'importance des hydrogels super-absorbants qui sont utilisés dans la rétention et l'élimination de colorants provenant de certains rejets industriels. Ces hydrogels peuvent également être utilisés dans l'élimination de rejets industriels à base de métaux toxiques.

(Li et al. **2016**). Certains réseaux biocompatibles possèdent des degrés de flexibilité très semblables aux tissus naturels, ce qui leur a permis d'être utilisés dans le domaine biomédical (Li et al. **2013**).

Etant donné l'intérêt suscité par ces hydrogels, nous nous sommes donc intéressés, tout particulièrement, à l'élaboration et l'étude d'hydrogels à base de N-vinylpyrrolidone et d'acide méthacrylique. Pour cette raison, nous nous limitons aux rappels bibliographiques concernant les hydrogels à base de N-vinylpyrrolidone, d'acide méthacrylique et d'acide acrylique.

I.1-Notions d'hydrogels

Les hydrogels sont des réseaux polymères insolubles dans l'eau mais qui sont doués d'un énorme pouvoir absorbant (Thambi et Lee. **2017**). En effet, lorsqu'ils sont en présence de beaucoup d'eau, ces derniers absorbent une grande quantité de celle-ci et il s'établit, par la suite, un équilibre entre le gel formé et l'eau non absorbée (voir la figure **I.1**). En effet, ils peuvent parfois contenir jusqu'à 99% d'eau sous leur forme finale. Le pouvoir absorbant de chaque type d'hydrogel peut être évalué par son taux de gonflement en poids ou en volume à l'équilibre (Tanan et al. **2018**). Parmi les hydrogels biocompatibles, certains qui possèdent des degrés de flexibilité comparables aux tissus vivants, renferment de grandes quantités d'eau (Naahidi et al. **2017**).

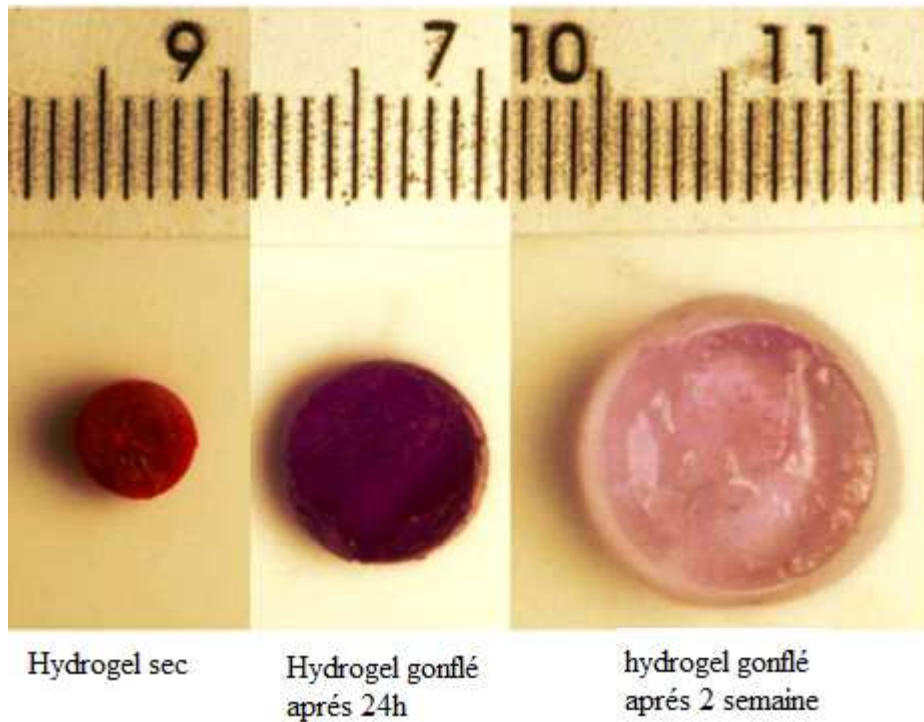


Figure I.1 : *Gonflement d'un hydrogel dans une solution aqueuse*

Les réseaux tridimensionnels ou réticulats peuvent être, soit de nature chimique, c'est-à-dire formés par covalence (gels chimiques), soit de nature physique, c'est-à-dire formés à la suite d'interactions physiques (gels physiques) (voir figure I.2) .

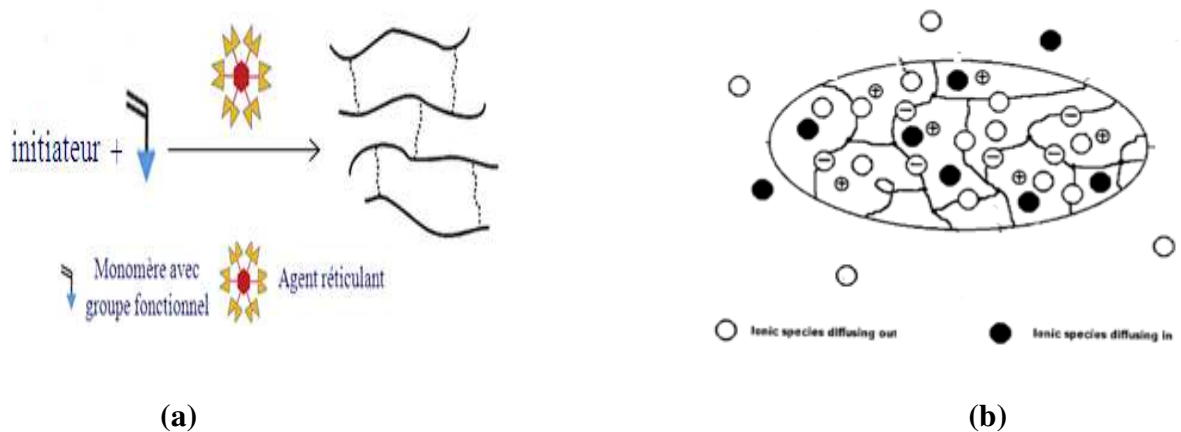


Figure I.2 : *(a)-Réticulât de nature chimique (André et al. 2013)*

(b)-Réticulât de nature physique (Moreno et al. 2015)

I.2- Rappels bibliographiques sur quelques types de réseaux préparés à partir de la N-Vinyl pyrrolidone et de l'Acide acrylique

I.2.1 Synthèse d'hydrogels à base de poly (N-vinylpyrrolidone) et de poly (acide acrylique) par voie chimique

Jin et al. **2013** ont synthétisé un hydrogel de poly (N-vinylpyrrolidone-co-acide acrylique) en utilisant comme amorceur le persulfate de potassium (KPS) selon le schéma de la figure I.3.

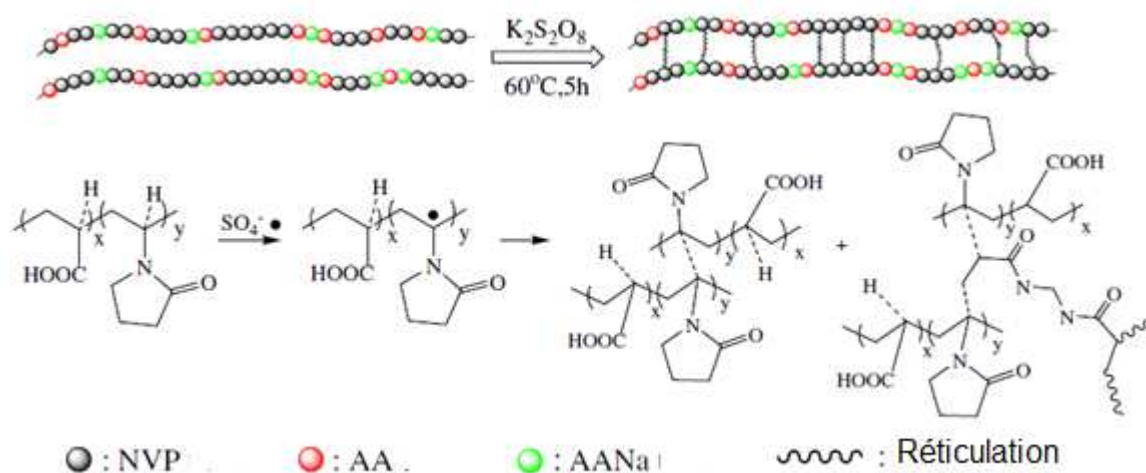


Figure I.3 : Synthèse d'un hydrogel de poly (N-vinylpyrrolidone-co-acide acrylique)

I.2.2 -Hydrogels formés de ter-polymères à base de poly (acide méthacrylique), de poly(N-vinylpyrrolidone) et de poly (éthylèneglycol)

Steichen et al. **2016** ont réussi à préparer des hydrogels de poly [(AMA-co-NVP) -g-EG] à partir de ter-polymères de poly (acide méthacrylique), de poly(N-vinylpyrrolidone) et de poly(éthylèneglycol). Ces derniers ont été élaborés en raison de leur aptitude à répondre aux changements de pH du milieu l'environnemental, ce qui a permis leur utilisation à la séparation des protéines thérapeutiques selon leurs poids moléculaires et leurs points isoélectriques (voir figure I.4).

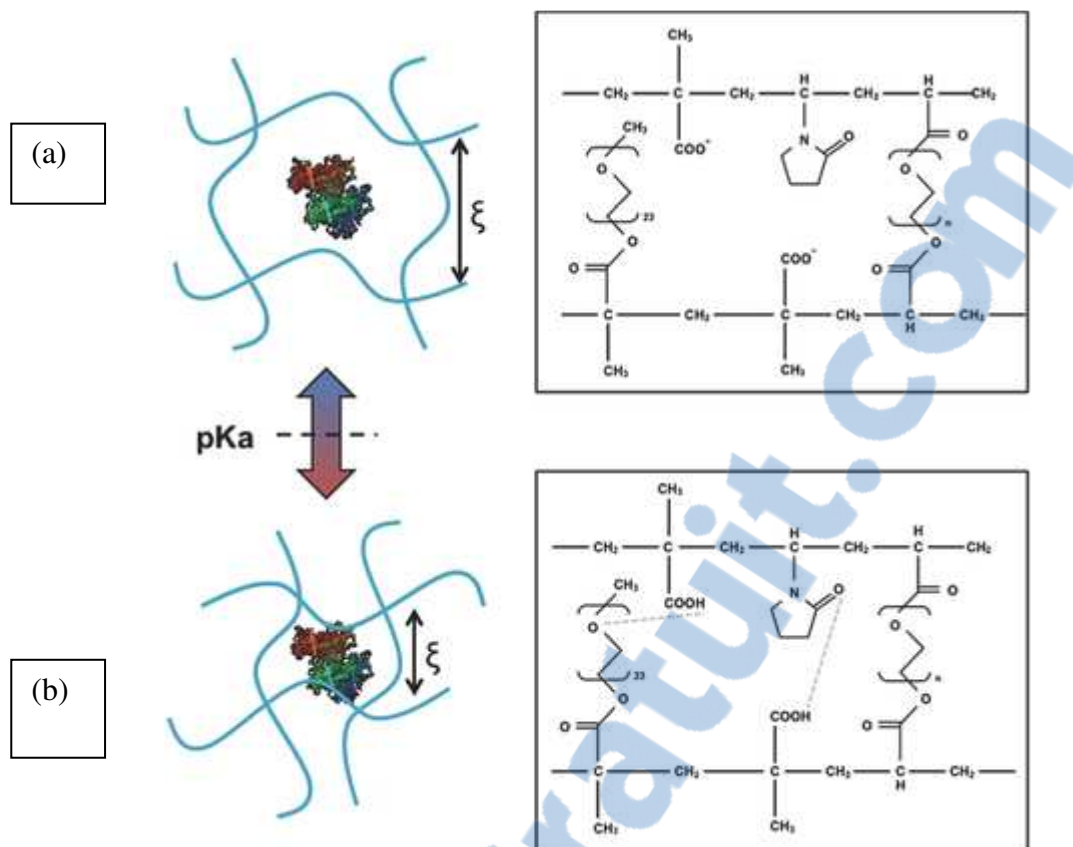


Figure I.4 : Synthèse d'hydrogels de poly [(AMA-co-NVP) -g-EG] sensibles au changement de pH :

- (a) par augmentation du pK_a ou du pH (milieu basique) il y'a extension du réseau, à la suite de l'intervention de forces de répulsion coulombienne des groupes carboxylate COO^- .
- (b) par diminution du pK_a ou du pH (milieu acide) il y'a donc contraction du réseau par formation de liaisons hydrogène.

I.2.3-Synthèse de nouvelles nanoparticules à base d'acide méthacrylique

Hayasi et al. **2016** ont élaboré de nouvelles nanoparticules de Fe_3O_4 /Poly (styrène-co-acide méthacrylique) (St-co-AMA) par polymérisation en mini-émulsion et ont obtenu des particules de tailles comprises entre 20 et 255 nm. Ces dernières sont utilisées pour éliminer les colorants tels que le Crystal Violet (CV) et la Rhodamine B (RB) (figure I.5).

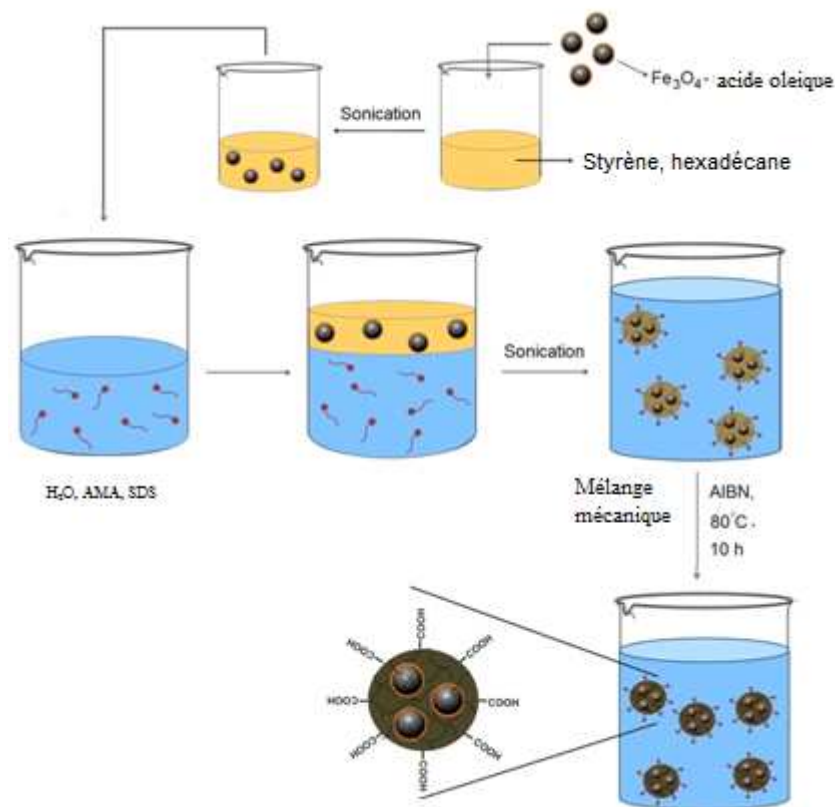


Figure I.5 : Synthèse d' hydrogels de Poly (styrène-co-acide méthacrylique)/ Fe₃O₄ (Hayasi et al. 2016).

I.2.4 -Hydrogels de nano-composites super-absorbants préparés par copolymérisation radicalaire d'acide méthacrylique et d'acrylamide greffés sur une branche de maïs

Olad et al. 2016 ont préparé un nouvel hydrogel nano-composite super-absorbant, de nature physique, en procédant au greffage de monomères d'acide acrylique (AA) et d'acrylamide (AAM) sur une branche ou squelette de maïs (BM), suivi de leur copolymérisation radicalaire en présence de persulfate et de clinoptilolite (clino). La méthode de préparation de ce nano-composite est schématisée dans la figure I.6 .

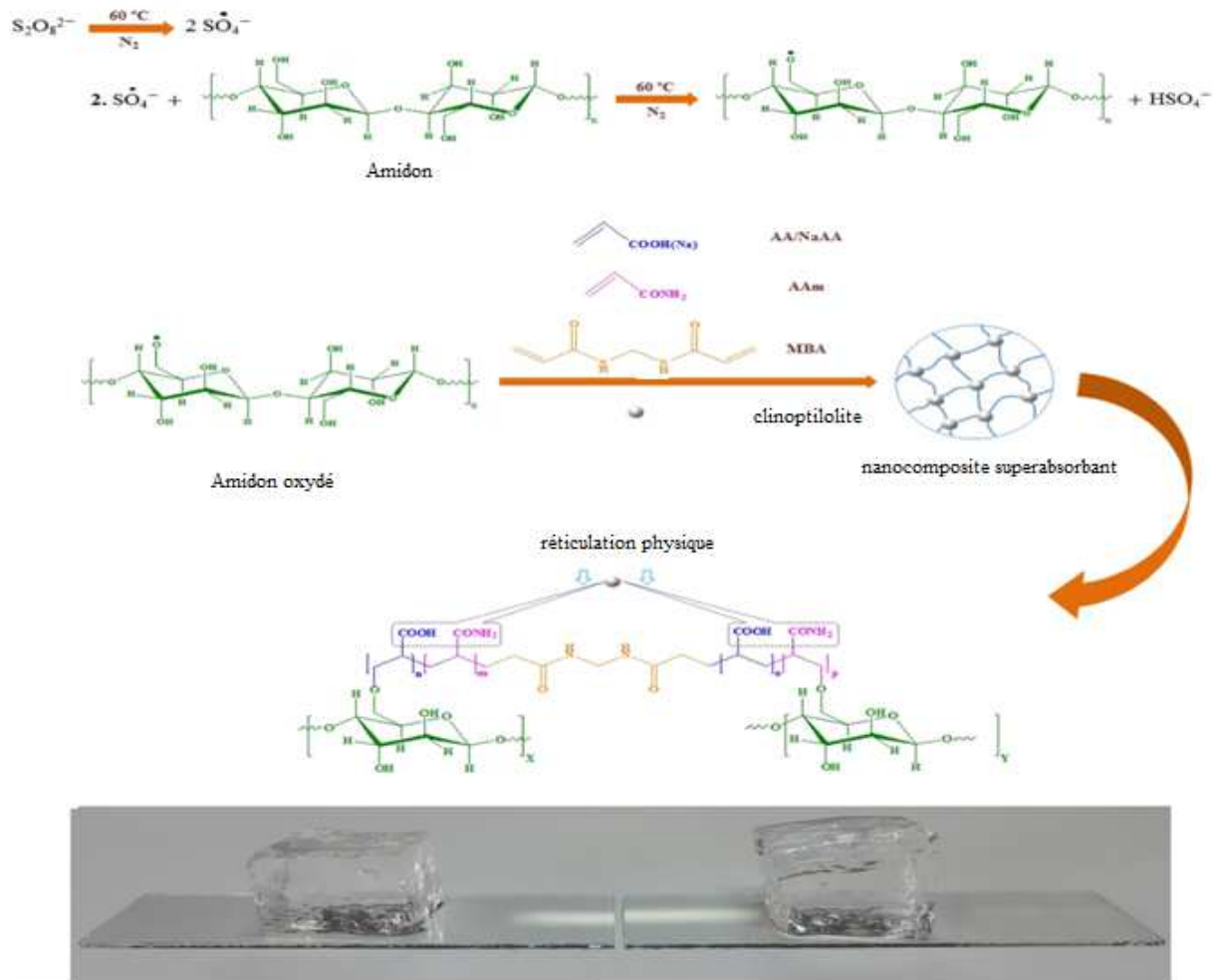


Figure I.6: Synthèse d'hydrogels super-absorbants à base de branche de Mais.

I.2.5 – Synthèse de nouveaux hydrogels à base d'acide méthacrylique et de bromure d'ammonium de N- diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle

Sebti et al .**2015** ont préparé de nouveaux hydrogels de poly (acide méthacrylique-re-bromure d'ammonium de N- diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle) (AMA-re-ADAB) par copolymérisation radicalaire de l'acide méthacrylique (AMA), en présence de son co-monomère le bromure d'ammonium de N- diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle(ADAB), sous l'action de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur et le tétra hydro-furanne (THF) comme solvant. Selon le schéma **I.1**.

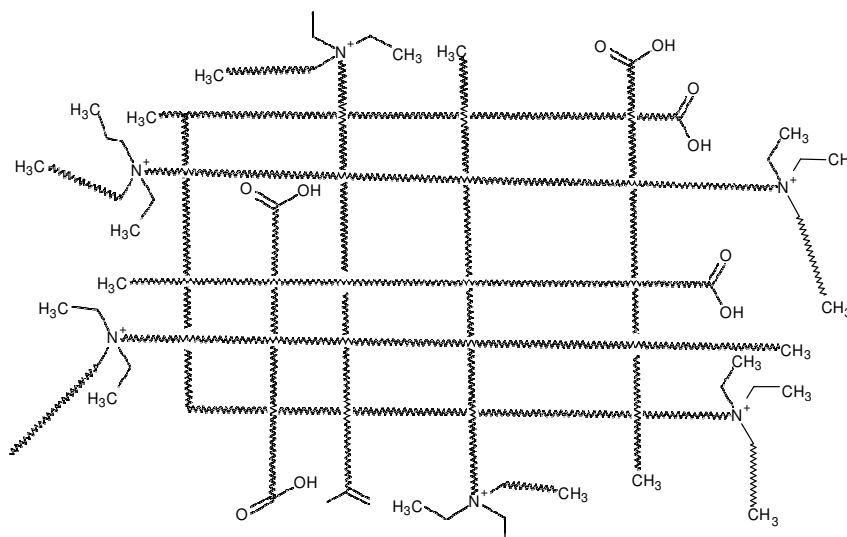


Schéma I.1: Schéma réactionnel de synthèse des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

I.2.6 -Hydrogels formés à partir de poly (N-vinyl pyrrolidone) et de poly (vinyl alcool) par voie physique

Bercea et al. **2016** ont préparé des hydrogels physiques en procédant à des mélanges, à différents taux, de poly (vinyl alcool) (PVA) et de poly (N-vinyl pyrrolidone) (PNVP). L'étude rhéologique des hydrogels de PVA/PVP, en milieu aqueux, a été réalisée dans le but de mettre en évidence les propriétés viscoélastiques de ces derniers (voir figure I.7).

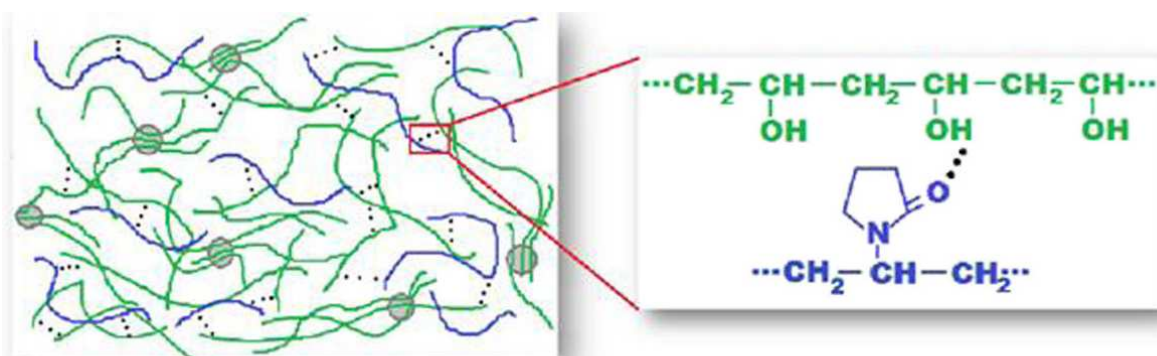


Figure I.7: Synthèse d'hydrogels physiques à partir de mélanges de (poly vinyl alcool/ poly N, vinyl pyrrolidone).

I.3 -Méthodes de caractérisation des hydrogels

Différentes méthodes de caractérisation des hydrogels ont été mises en œuvre, parmi lesquelles nous pouvons citer la spectroscopie infrarouge (FTIR), la Microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par Thermogravimétrie (ATG) et Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse rhéologique.

I.3.1 -Caractérisation structurale par spectroscopie par infrarouge (FTIR)

Huma et al. **2014** ont préparé des hydrogels composites de poly (N-vinyl pyrrolidone-co-n-butyl methacrylate) P(NVP-co-nBMA) en utilisant, comme agents réticulants, le Diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA) et le triméthylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) à différents taux (voir tableau **I.1**).

Tableau I.1 : Conditions de préparation et composition des hydrogels composites de poly (NVP-co-nBMA).

Références	DEGDMA (mmol)	Hydrogels de poly (NVP-co-nBMA) (%)	Références	TMPTMA (mmol)	Hydrogels de poly (NVP-co-nBMA) (%)
NB91-D1	0,50	-	NB91-T1	0,10	28,85
NB91-D2	1,00	41,98	NB91-T2	0,25	41,16
NB91-D3	1,50	69,58	NB91-T3	0,50	76,44
NB91-D4	2,00	67,72	NB91-T4	1,00	80,61

Ces auteurs ont procédé à l'analyse fonctionnelle, par spectroscopie infrarouge, des hydrogels de poly (N-vinyl pyrrolidone-co-n-butyl methacrylate) P(NVP-co-nBMA). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure **I.8**.

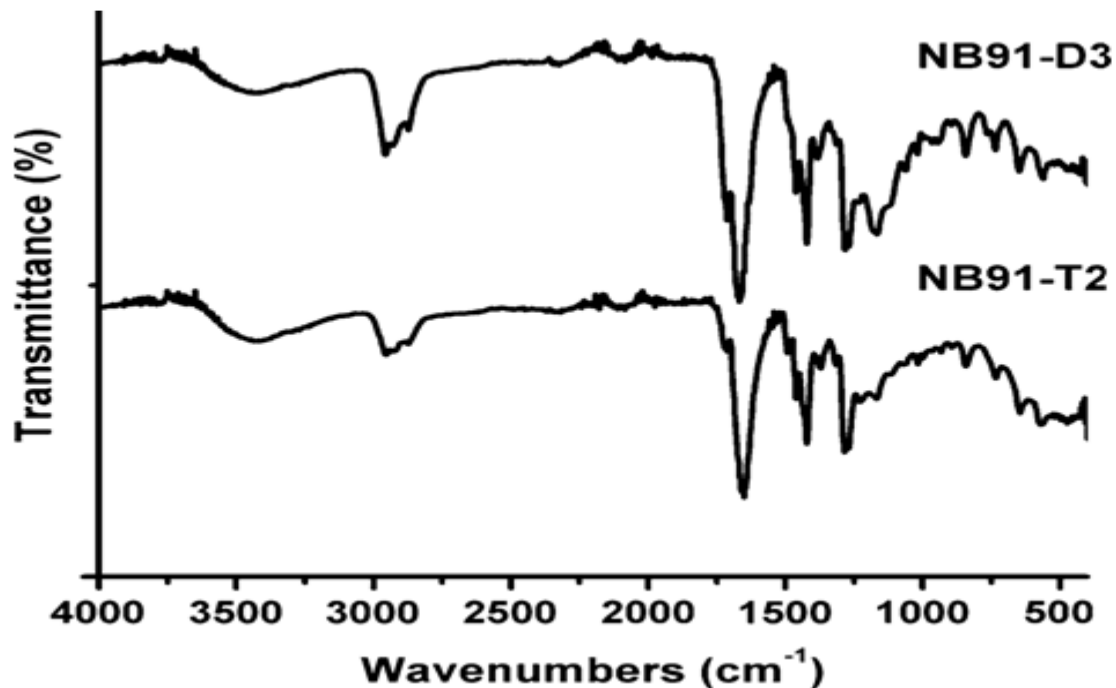


Figure I.8 : *Spectroscopie FTIR d’hydrogels de poly (NVP-co-n BMA).*

Les hydrogels obtenus ont servi comme matrices à la libération contrôlée de médicaments.

I.3.2-Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par thermogravimétrie(ATG)

Ferfera-Harrar et al. **2016** ont utilisé l’analyse par thermogravimétrie (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la caractérisation d’hydrogels composites super-absorbants de chitosane(CTS)-g-polyacrylamide (PAAm)/ carboxymethyl cellulose (CMC), synthétisés en faisant varier le pourcentage en masse de Chitosane de 0 à 100%. Ces auteurs ont montré que l’addition de la carboxymethylcellulose aux hydrogels composites de CTS-g-PAAm, contribue à l’augmentation de leur stabilité thermique. Les thermo-grammes réalisés sur ces hydrogels composites sont présentés dans la figure **I.9**.

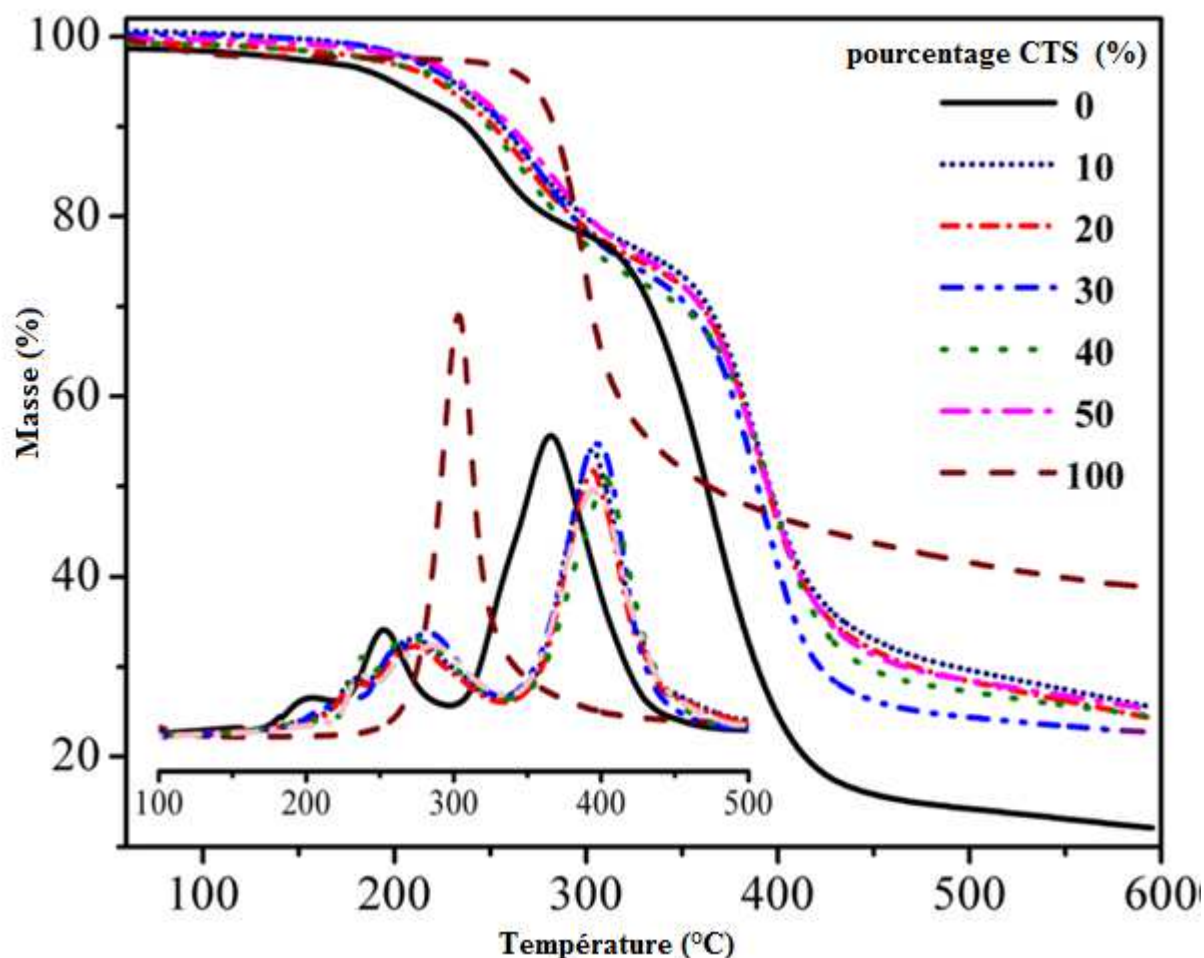


Figure. I.9 : *Thermogramme ATG et DSC d'hydrogels de chitosane-g-polyacrylamide(PAAm)/ carboxymethylcellulose(CMC de 0 à 100%).*

I.3.3- Caractérisation morphologique des hydrogels

Luo et al. **2010** ont caractérisé des nanoparticules de poly (acrylamide-co-N-vinylpyrrolidone)/chitosane poly (AAm-co-NVP)/CS, par microscopie électronique à balayage, ce qui permet de déterminer la taille des pores et leur surfaces. Les morphologies de ces hydrogels sont représentées dans la figure **I.10**

Les résultats expérimentaux ont indiqué que les grains d'Ag étaient uniformément dispersés dans les réseaux d'hydrogels P (AAm-co-NVP) / CS sous forme sphérique, et étaient stabilisés par la structure semi-IPN et une complexation et / ou une interaction électrostatique entre Ag^+ cations et groupes fonctionnels chimiques, tels que $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{C}=\text{O}$ sur la base des modèles de réacteurs à structure semi-IPN. La taille de la majorité des AgNPs varie de 12 à 25 nm, en fonction des modèles du réseau.

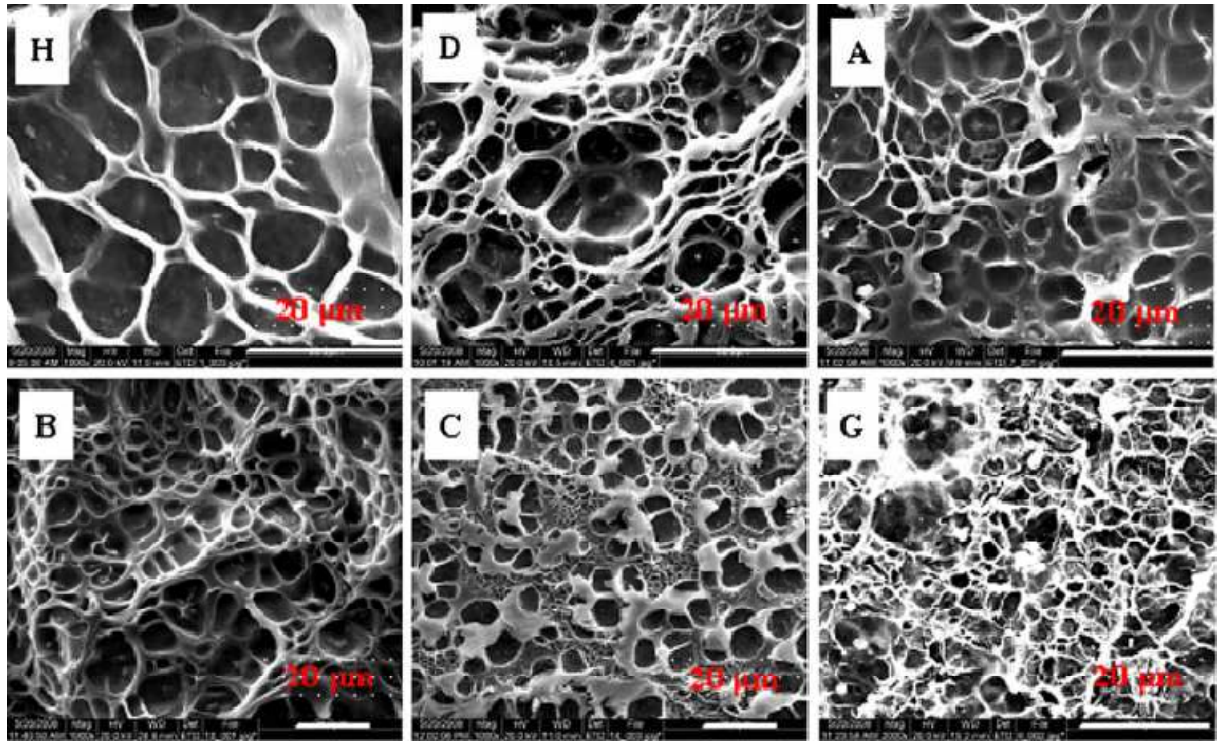


Figure I.10: Microscopie électronique à balayage des hydrogels de poly (AAm-co-NVP)/CS

H- poly (AAm 200mg-co-NVP1800mg)/ 20mgCS

D- poly (AAm 600mg-co-NVP1400mg)/ 20mgCS

A- poly (AAm 1000mg-co-NVP1000mg)/ 20mgCS

B- poly (AAm 1000mg-co-NVP1000mg)/ 40mgCS

C- poly (AAm 1000mg-co-NVP1000mg)/ 100mgCS

G- Poly (AAm 200mg-co-NVP1800mg)/ 100mgCS

CHAPITRE II

**SYNTHESE ET
CARACTERISATION
D'HYDROGELS DE
POLY (AMA-co-NVP-re-
BAA)**

L'intérêt suscité par les propriétés des hydrogels qui donnent lieu à de nombreuses applications potentielles parmi les quelles leur utilisation dans l'élimination des polluants organiques nous a amenés à procéder à la synthèse de nouveaux hydrogels à base de poly(acide méthacrylique) , de poly (N- vinylpyrrolidone) et de poly(Bisacrylamide). Parmi les nombreuses méthodes permettant la synthèse de ces hydrogels nous avons adopté la méthode chimique de copolymérisation radicalaire amorcée par le persulfate de potassium (KPS).

II.1- Synthèse et caractérisation d'hydrogels de poly (Acide méthacrylique - co-N- vinylpyrrolidone-re-Bisacrylamide)

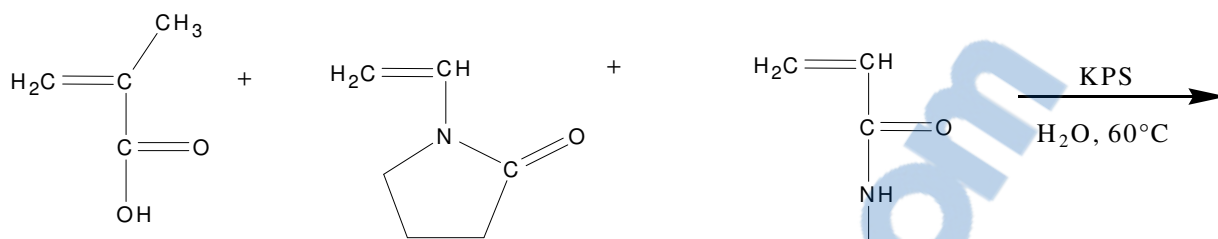
Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'hydrogels de poly (Acide méthacrylique -co-N- vinylpyrrolidone-re-Bisacrylamide) basée sur la copolymérisation radicalaire, de l'acide méthacrylique (AMA) en présence d'un co-monomère ,en l'occurrence, la N-vinylpyrrolidone (NVP) sous l'action d'un agent réticulant le Bisacrylamide (BAA), en utilisant comme amorceur le persulfate de potassium (KPS) et comme solvant l'eau (H_2O).

Les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) que nous avons préparés ont été caractérisés par analyse structurale par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), par analyse morphologique par Microscopie Electronique à balayage (MEB), par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage différentielle (ATG-DSC-DTG).

II.1.1-Synthèse d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

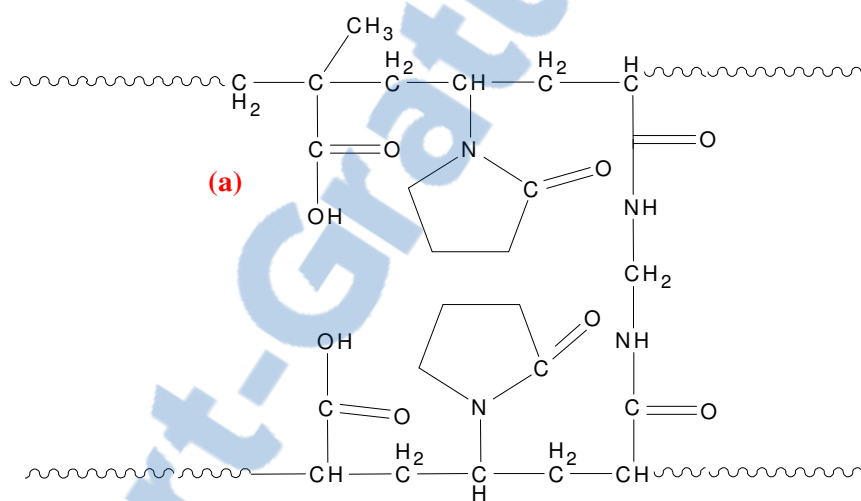
Nous avons préparé une série d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) en utilisant, respectivement, des taux de NVP de 10%, 47,5% et 85% (en mole) par rapport à l'acide méthacrylique (AMA) et en présence de Bisacrylamide (BAA) comme agent réticulant . La copolymérisation radicalaire a été amorcée par décomposition thermique du persulfate de potassium (KPS), à une température de 60°C, sous atmosphère d'azote, dans l'eau, selon le schéma **II.1**.

En cours de réaction, le mélange réactionnel, qui forme une solution homogène, devient de plus en plus visqueux jusqu'à ce qu'il se forme un produit gélatineux totalement insoluble dans l'eau (H_2O).



Acide Méthacrylique(AMA) N-Vinylpyrrolidone (NVP)

Bisacrylamide (BAA)



poly(acide méthacrylique-co-N-vinylpyrrolidone-re-Bisacrylamide)

(b)



Schéma II.1 :(a)-Schéma réactionnel de synthèse d'hydrogels
de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

(b)- photo d'un hydrogel de poly (AMA-co-NVP-re-BAA).

Les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau **II.1**

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de synthèse des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (solvant : H₂O, température 60°C amorceur KPS et BAA : agent réticulant).

Hydrogels	AMA (% en mole)	NVP (% en mole)	BAA (% en mole)	KPS (% en mole)	Eau (ml)	T °C	Temps de formation de l'hydrogel	Rendement %
poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	47,5	47,5	5	4	4	60	2h	75
	85	10	5	4	4	60	3h20	70
	10	85	5	4	4	60	1h30	80

Le tableau **II.1** montre que la durée de formation de chaque hydrogel dépend du taux de NVP utilisé.

II.1.2-Caractérisation des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

Les hydrogels préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), par Microscopie Electronique à balayage (MEB) et par thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage (ATG- DSC-DTG).

II.1.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges (FTIR) de l'acide méthacrylique, de la N-vinylpyrrolidone, du Bisacrylamide et des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) sont présentés respectivement dans les figures **II.1, II.2 et II.3** .

Les spectres FTIR de AMA et NVP sont regroupés dans la figure **II.1**

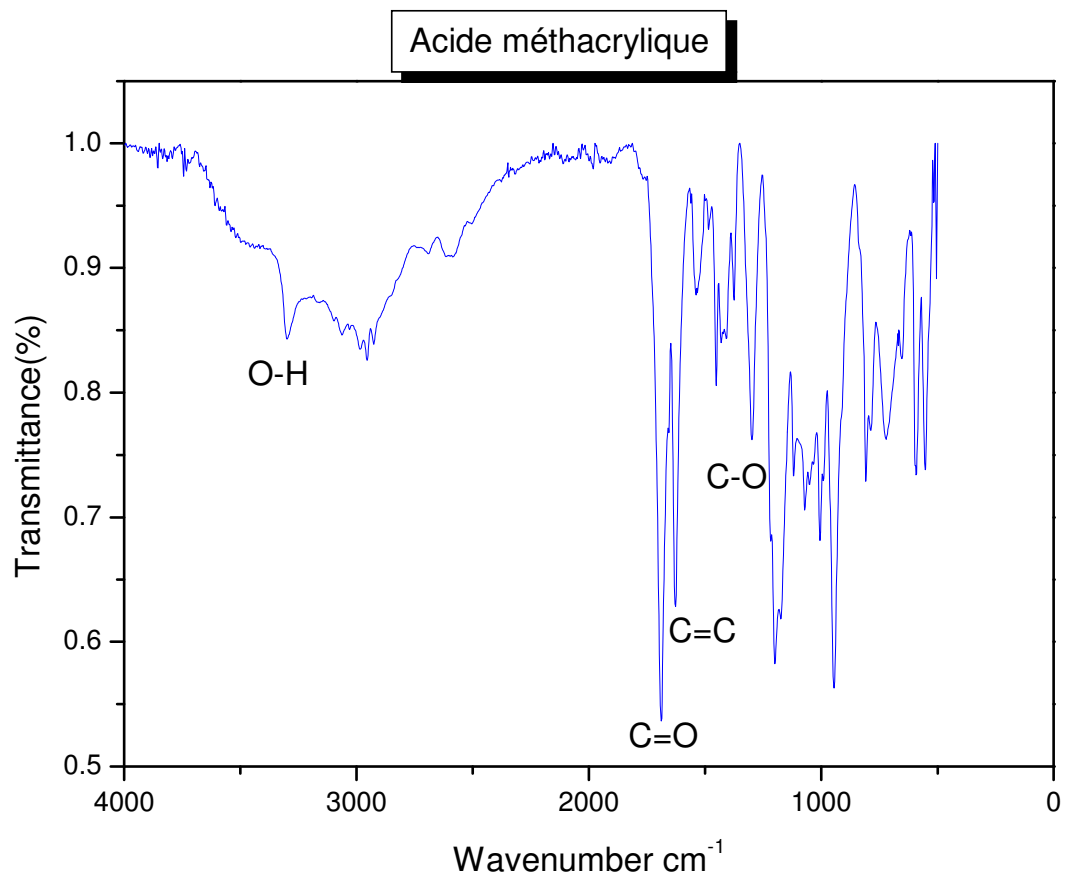


Figure II.1 : *Spectre FTIR de l'acide méthacrylique à l'état solide*



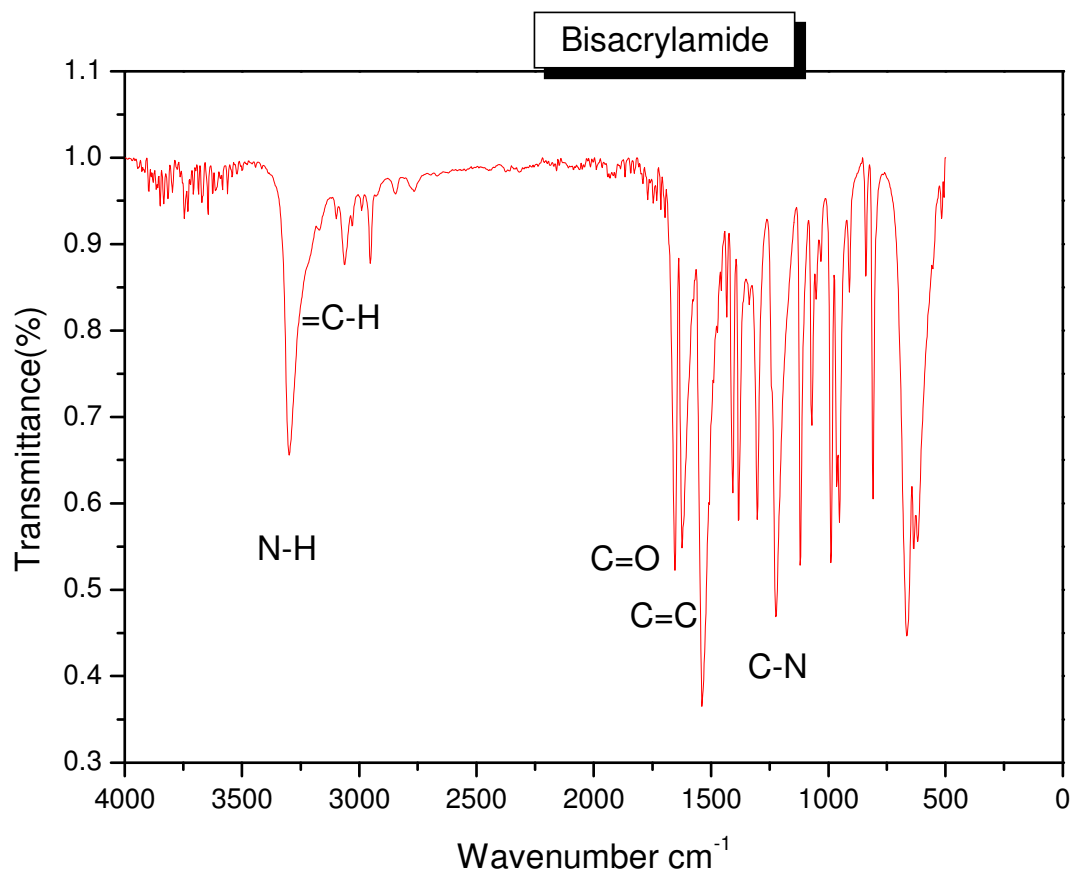


Figure II.2 : *Spectre FTIR du Bisacrylamide à l'état solide*

Les valeurs des nombres d'ondes correspondant aux principales bandes d'absorption observées pour l'acide méthacrylique(AMA) et le bisacrylamide(BAA) sont respectivement portées dans les tableaux **II.2** et **II.3**.

Tableau II.2: Valeurs des nombres d'ondes des principales bandes d'absorption caractéristiques de l'acide méthacrylique(AMA), observées par spectroscopie infrarouge FTIR

Monomère	Bande caractéristique	Valeur nombre d'onde (cm ⁻¹)
AMA	O-H	3298
	C=O	1687
	C=C	1627
	C-O	1291

Le tableau **II.2**, montre les principales bandes d'absorption de l'acide méthacrylique (AMA) :

- une bande à 3298 cm⁻¹ relative au groupe O-H de l'acide méthacrylique.
- une bande à 1687 cm⁻¹ relative à la liaison C=O de groupe acide carboxylique.
- une bande à 1627 cm⁻¹ correspondant à la liaison C=C.
- une bande d'absorption à 1291 cm⁻¹ appartenant à la liaison-C-O.

Tableau II.3: Valeurs des nombres d'ondes des principales bandes d'absorption caractéristiques du bisacrylalmide(BAA), observées par spectroscopie infrarouge FTIR

Monomère	Bande caractéristique	Valeur Nombre d'onde (cm ⁻¹)
BAA	N-H	3296
	=C-H	3061
	C=O	1653
	C=C	1623
	C-N	1222

A partir du tableau **II.3**, nous observons les principales bandes d'absorption du bisacrylamide(BAA) :

- une bande d'absorption à 3296 cm^{-1} correspondant au groupe N-H de BAA.
- une bande à 3061 cm^{-1} caractéristique de la liaison =C-H.
- une bande d'absorption à 1653 cm^{-1} appartenant au groupe carbonyle C=O.
- une bande à 1623 cm^{-1} relative à la liaison C=C.
- une bande à 1222 cm^{-1} appartenant à la liaison C-N.

Dans la figure **II.3** nous avons regroupé les spectres FTIR des produits de poly(AMA-co-NVP-re-BAA) à différents taux de NVP (10 ; 47,5 ; 85 % en mole).

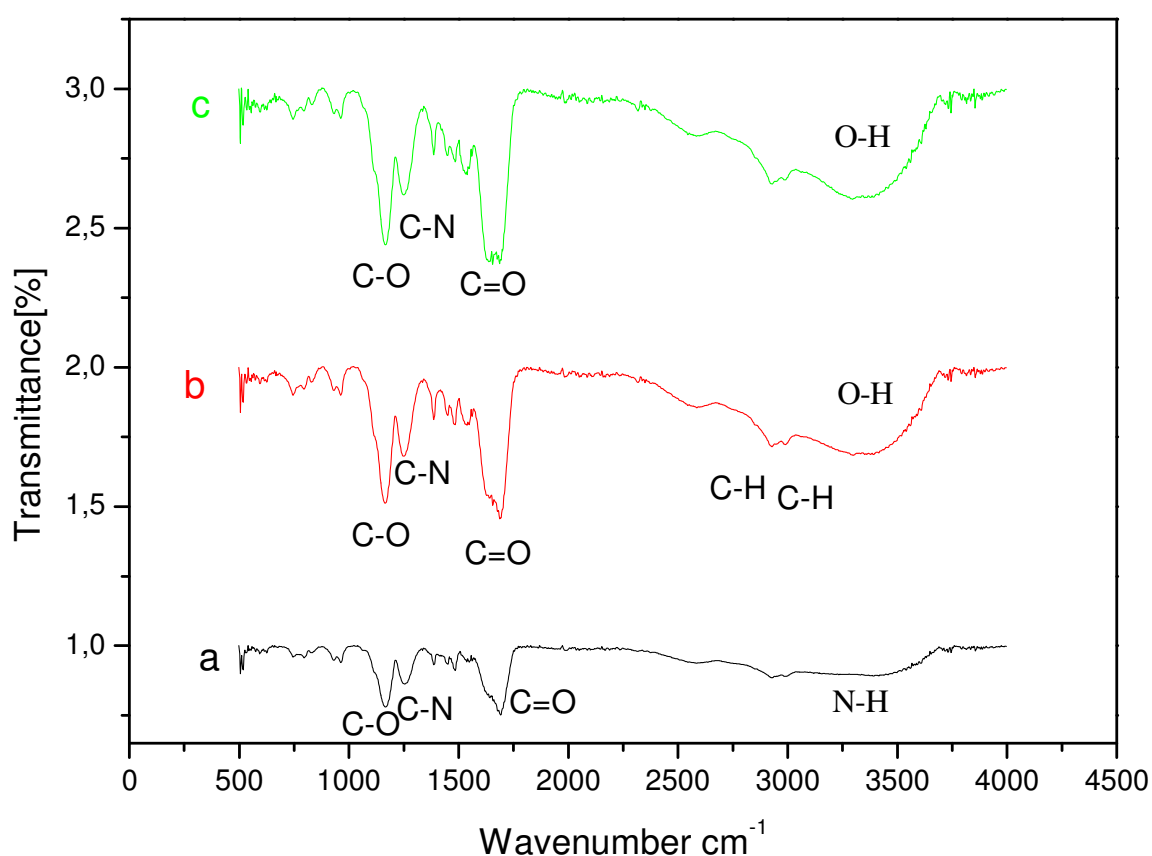


Figure II. 3: Spectres FTIR à l'état solide:

(a)-Spectre FTIR du Poly (AMA-co- NVP-re-BAA) à 10% NVP

(b)- Spectre FTIR du Poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à 47,5% NVP

(c)- Spectre FTIR du Poly (AMA-co- NVP-re-BAA) à 85% NVP

Les valeurs des nombres d'ondes correspondant aux principales bandes d'absorption caractéristiques observées sont résumées dans le tableau **II.4**.

Tableau II.4 : *Valeurs des nombres d'ondes relatives aux principales bandes d'absorption caractéristiques observées pour les hydrogels de poly (AMA-co- NVP-re-BAA).*

Hydrogels	Bande caractéristique	Valeur nombre d'onde (cm ⁻¹)
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	O-H (H ₂ O)	3410
	N-H	3286
	O-H	3288
	-CH (CH ₃)	2932
	-CH (CH ₂)	2857
	-C=O	1686
	-C=O	1636
	C-N	1254
	C-O	1166

Le tableau **II.4** nous donne ainsi les principales bandes caractéristiques :

-nous observons une bande large à 3410 cm⁻¹ relative au groupe O-H de l'eau résiduelle.

-une bande à 3286 cm⁻¹ correspondant à la liaison N-H du bisacrylamide .

-une bande à 3288 cm⁻¹ relative au groupe O-H de l'acide méthacrylique.

-une bande à 2932 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-H des groupes CH₃.

-une bande à 1686 cm⁻¹ correspondant à la liaison -C=O de NVP.

-une bande à 1636 cm⁻¹ correspondant à la liaison -C=O de l'acide méthacrylique.

-une bande à 1254 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-N du bisacrylamide.

-une bande à 1166 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O de l'acide méthacrylique

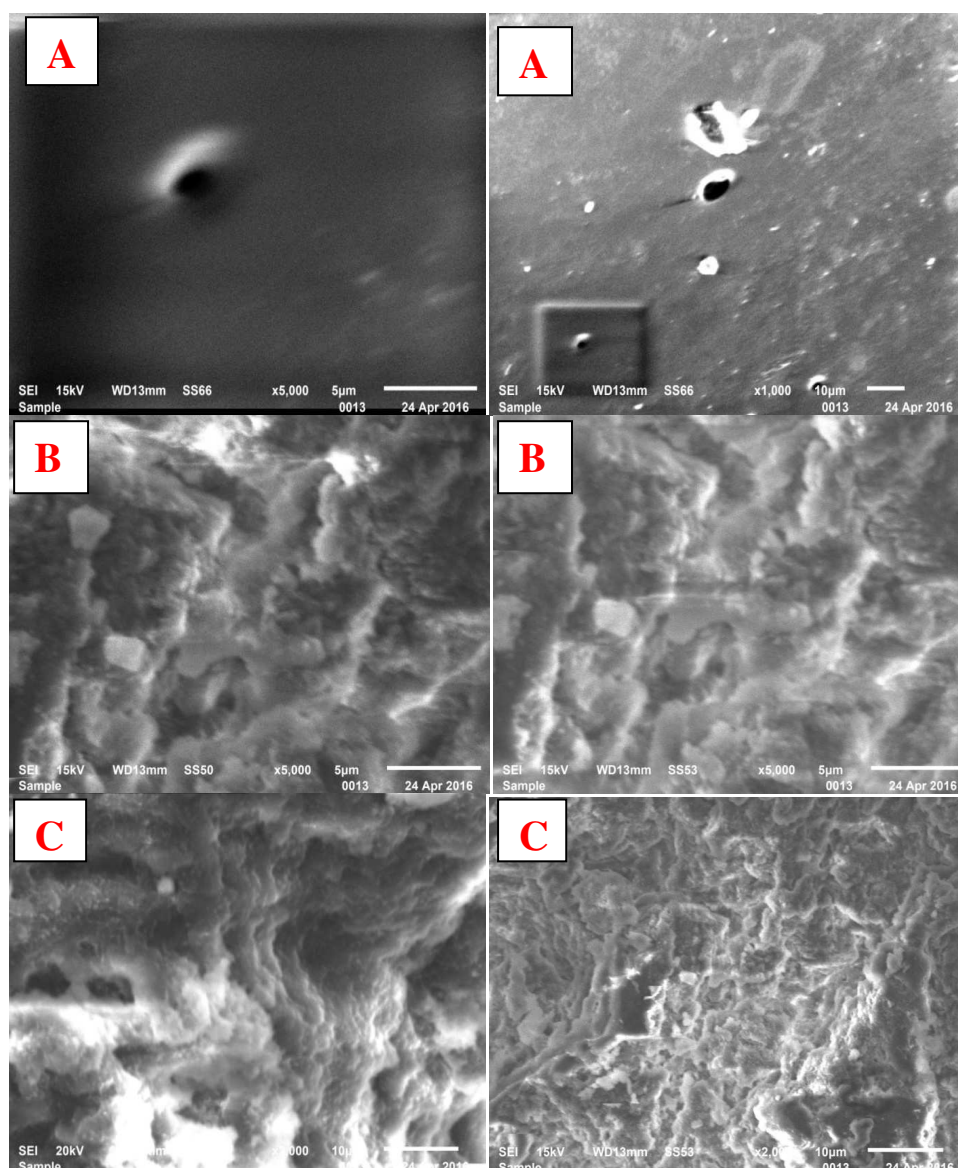
Nous constatons d'après les spectres infrarouges la disparition des bandes caractéristiques correspondant aux liaisons C=C appartenant respectivement à l'acide méthacrylique,

N-vinylpyrrolidone et à l'agent réticulant le bisacrylamide ce qui confirme qu'il s'est bien formé un hydrogel par copolymérisation radicalaire .

II.1.2.2-Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à balayage

Dans le but d'établir une corrélation entre les propriétés de gonflement de ces hydrogels et leur morphologie nous avons alors procédé à l'analyse par Microscopie Electronique à balayage de ces derniers.

Les photos relatives à la morphologie des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) sont présentées dans la figure **II.4**.



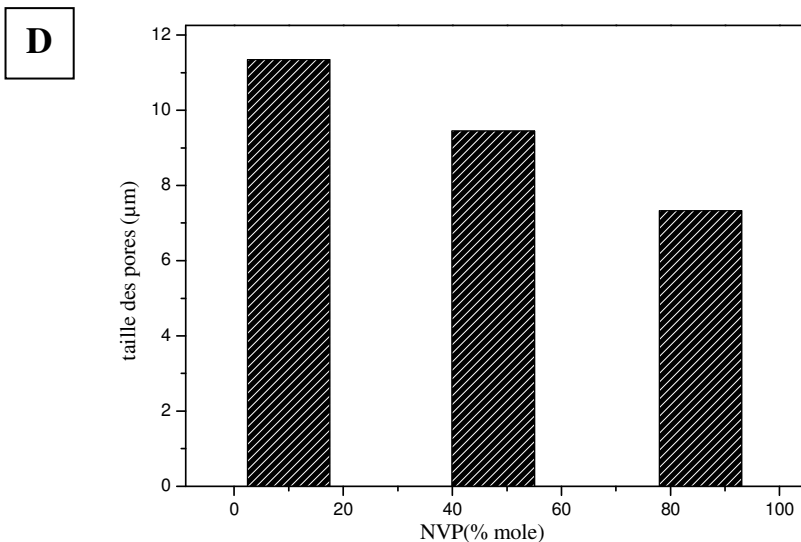


Figure II.4: Microscopie électronique à balayage (MEB):

(A)-Poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA)

(B)- Poly (AMA-co-47,5 % NVP -re-BAA)

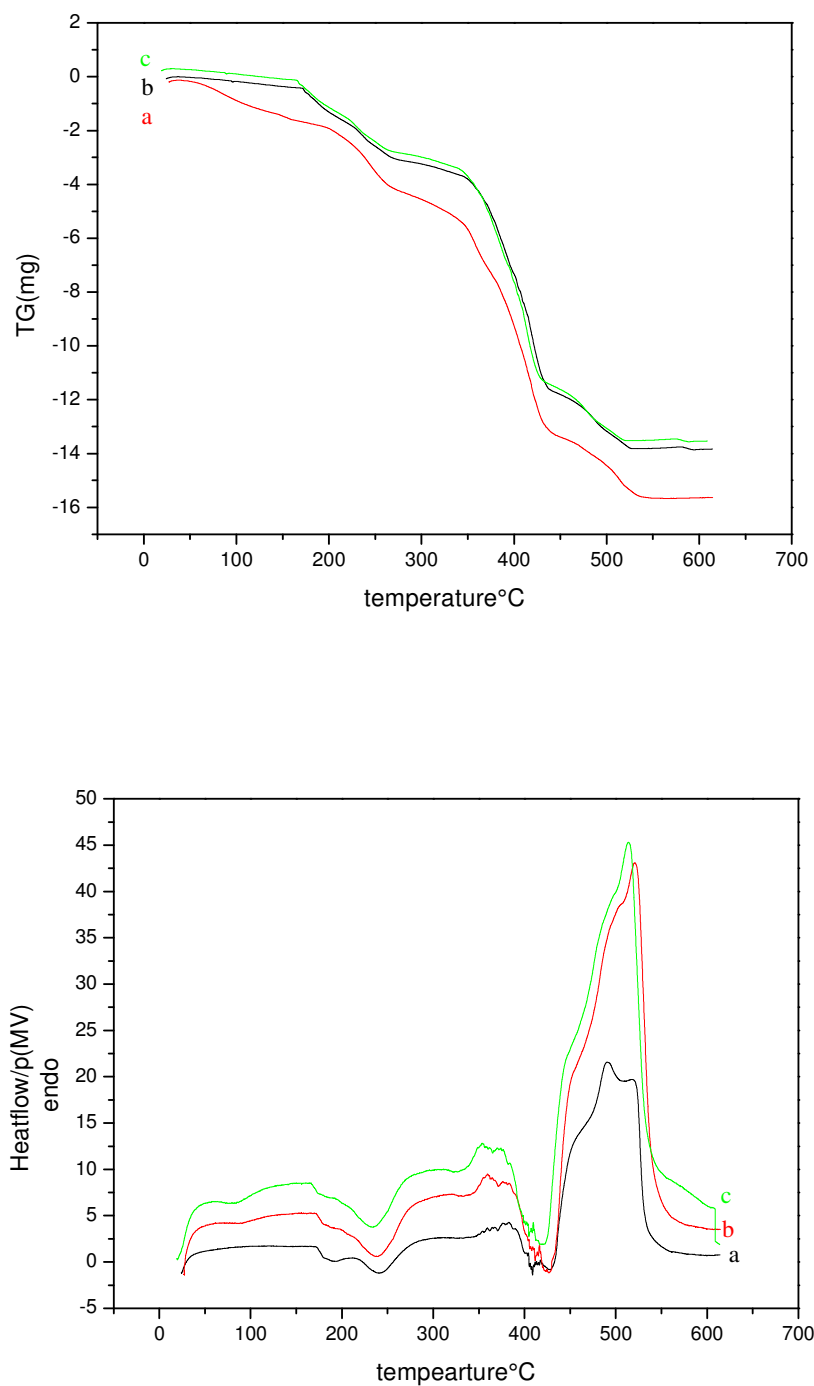
(C)- Poly (AMA-co-85 % NVP -re-BAA)

(D)-taille des pores en fonction mole % NVP

L'étude morphologique par la microscopie électronique à balayage des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) selon la figure II.4 montre que l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) (Photo A) présente une surface homogène macroporeuse contenant des pores de diamètre moyen de 13,33μm. Les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (47.5; 85 mole% NVP) (photos B et C) montrent des surfaces à morphologies irrégulières présentant, respectivement, des pores de diamètre moyen d'environ 10 μm et 7,14 μm. La figure II.4 (photo D) montre l'histogramme donnant la taille des pores des hydrogels en fonction du taux de NVP. Ce dernier montre que la taille des pores est inversement proportionnelle au taux de NVP.

II.1.3 -Analyse thermique par thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC-DTG)

Nous avons également étudié les thermogrammes (ATG-DSC-DTG) des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (10, 47,5, 85% NVP) qui sont reportés dans la figure II.5



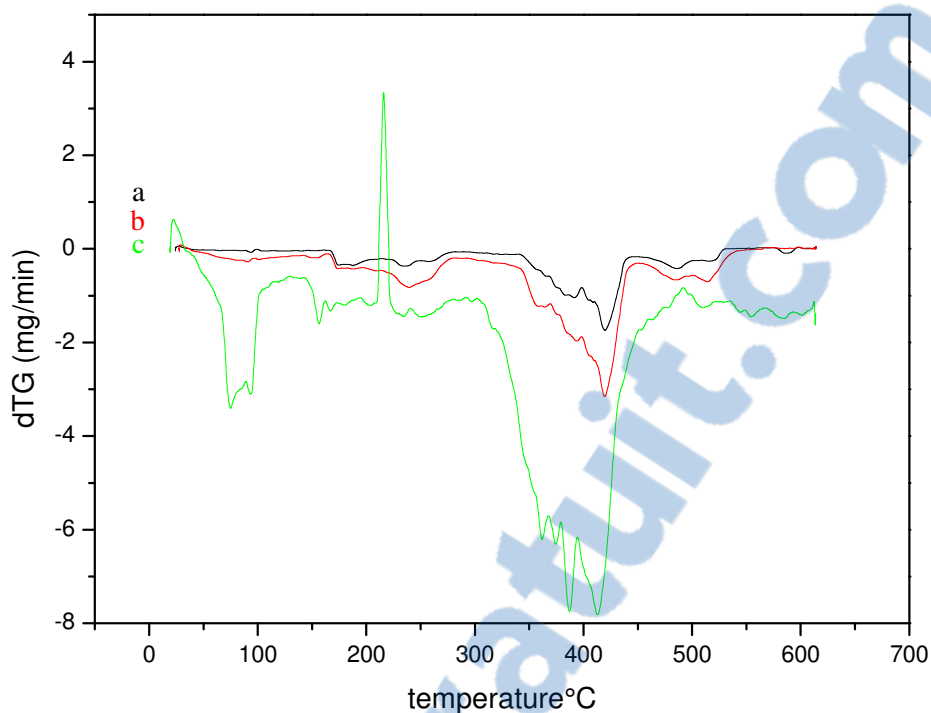


Figure II.5: *Thermogrammes (ATG-DSC-DTG):*

(a)-poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA)

(b)- poly (AMA-co-47,5 % NVP-re-BAA)

(c)- poly (AMA-co-85 % NVP-re-BAA)

L'examen des thermogrammes de la figure **II.5**, ci-dessus, montre que la dégradation de ces hydrogels à lieu selon trois étapes dont les résultats sont portés dans les tableaux **II.5**, **II.6**, **II.7**.

Tableau II.5: *Taux de dégradation, température de fusion et DTG des hydrogels au cours de la première étape*

Hydrogels	Taux de Dégradation	Température C°	Température de fusion C°	DTG (mg/min)
10%NVP	21.41	175 à 281	192	-0.30
47.5%NVP	12.50	178 à 290	244	-0.45
85%NVP	10	101 à 320	318	-0.10

Au cours de la première étape nous observons une perte de masse correspondant à certaines zones à faible densité de réticulation se trouvant au sein de l'hydrogel.

Tableau II.6 : *Taux de dégradation, température de fusion et DTG des hydrogels au cours de la deuxième étape*

Hydrogels	Taux de Dégradation	Température °C	Température de fusion °C	DTG (mg/min)
10%NVP	64.28	368 à 444	247	-0.38
47.5%NVP	58	345 à 441	330	-0.78
85%NVP	54	325 à 480	-	-

Au cours de la deuxième étape nous observons une dégradation totale des hydrogels sous forme d'oligomères.

Les tableaux II.5 et II.6 montrent que les taux de dégradation sont inversement proportionnels au pourcentage de NVP. Ces résultats montrent que l'introduction de la NVP au sein de l'hydrogel contribue à sa stabilité thermique. Nous constatons également que l'intervalle de température utilisé pour la dégradation est proportionnel au taux de NVP. De plus, la température de fusion est proportionnelle au taux de NVP.

Tableau II.7: *Taux de dégradation, température de fusion et DTG des hydrogels au cours de la troisième étape*

Hydrogels	Taux de Dégradation	Température C°	Température de fusion C°	DTG(mg/min)
10%NVP	14.30	460 à 525	-	-
47.5%NVP	21.50	450 à 535	-	-
85%NVP	25.18	500 à 595	508	+0.20

Au cours de la troisième étape nous observons une dégradation des oligomères formés au cours de la deuxième étape qui libèrent de petites molécules, ce explique la valeur positive du DTG. Le taux de dégradation des oligomères est proportionnel au pourcentage de NVP.

II.2-Conclusion

Nous avons préparé une série d'hydrogels à base d'acide méthacrylique (AMA) et de N-vinylpyrrolidone (NVP), par copolymérisation radicalaire, en faisant varier le taux de ce dernier (10, 47,5 et 85% en mole), en utilisant comme agent réticulant le bisacrylamide (BAA), et comme amorceur, le persulfate de potassium (KPS). L'étude structurale par spectroscopie infrarouge FTIR nous a permis de mettre en évidence la structure de ces réseaux d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA). L'étude morphologique des hydrogels par microscopie électronique à balayage (MEB) montre, d'une part, que l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) présente une surface homogène et macroporeuse, alors que les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (47.5; 85 mole% NVP) présentent des surfaces irrégulières, d'autre part, que la taille des pores est inversement proportionnelle au taux de NVP. L'analyse thermique (ATG-DTG-DSC) de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) montre trois étapes d'évolution thermique : une première étape correspondant à la dégradation d'une partie de l'hydrogel à faible densité de réticulation, suivie d'une seconde étape de dégradation totale de l'hydrogel sous forme d'oligomères et enfin une troisième étape de dégradation des oligomères sous forme de petites molécules.

CHAPITRE III

**PROPRIETES DE
GONFLEMENT ET ETUDE
RHEOLOGIQUE DES
HYDROGELS
DE POLY (AMA-co-NVP-
re-BAA)**

Les hydrogels sont des gels qui gonflent dans les solvants aqueux (FU et Chich-Hsuan. **1999** ; Lee. **1985**). La teneur en eau à l'équilibre dans les hydrogels est l'une de leurs propriétés de base. Un hydrogel à haute teneur en eau est généralement plus avantageux pour des applications médicales et environnementales en raison de sa perméabilité et de sa biocompatibilité (Katime et al. **2001**). Habituellement, un gros gonflement s'accompagne d'une mauvaise propriété mécanique (Katime et Mendizábal. **2010**). Il existe plusieurs alternatives pour trouver une solution de compromis entre un "gros gonflement" et un "bon état d'un comportement mécanique" (Orakdogan et Celik. **2016**). L'augmentation de la quantité de l'agent réticulant peut être un moyen d'améliorer les propriétés mécaniques des hydrogels. Ainsi la copolymérisation d'un monomère hydrophile, favorisant le gonflement, avec un monomère moins hydrophile est susceptible de conduire à la formation d'un hydrogel caractérisé par un grand pouvoir absorbant et par des propriétés mécaniques améliorées (Nagaoka. **2005**). L'application des hydrogels dans le domaine environnemental implique une étude de la cinétique de gonflement, car celle-ci permet d'évaluer la quantité d'eau sorbée en fonction du temps (Schott. **1992**).

En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des applications potentielles de nos hydrogels dans le domaine environnemental en procédant à l'étude de leurs propriétés de gonflement dans l'eau. Les propriétés de gonflement des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) ont été exprimées par les taux de gonflement en poids dans l'eau distillée, à 25°C et 37°C, et à différents pH (neutre, acide et basique).

III.1-Rappels bibliographiques sur les propriétés de gonflement et sur les propriétés rhéologiques des hydrogels

III.1.1-Propriétés de gonflement des hydrogels

Rehmani et al. **2016** ont préparé un hydrogel à base de pectine-polyalcoolvinylique (PVA) chimiquement formé en présence de (2-Acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique(AMPS)) qui a été utilisé pour la libération contrôlée du médicament tramadol HCl. L'étude des propriétés de gonflement fait ressortir des valeurs de taux de gonflement variant de 15,533 à 26,170 (voir figure **III.1**).

Le taux de gonflement (zhang et al.**2002** ; Inoue et al.**1997**) d'un hydrogel dans l'eau distillée est déterminé selon l'équation (**III.1**) :

$$\text{taux de gonflement} = \frac{m_t}{m_0} \quad (\text{III.1})$$

m_t : Masse de l'hydrogel à l'état gonflé dans l'eau distillée.

m_0 : Masse de l'hydrogel à l'état sec.

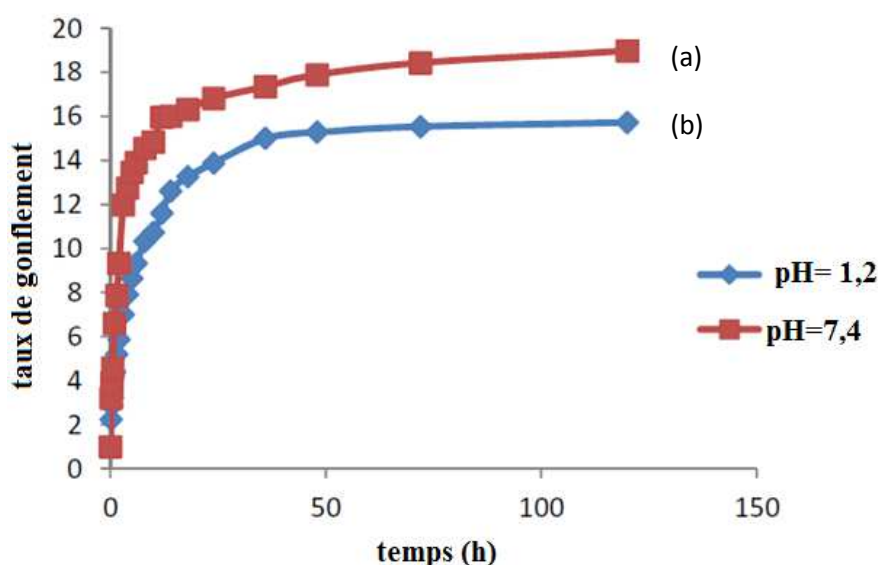


Figure III.1 : Taux de gonflement d'un hydrogel de pectine-PVA-co-poly(AMPS) au sein d'une solution tampon de tramadol HCl :
(a)- solution tampon 0.1 M HCl (pH= 1,2)
(b)-solution tampon phosphatée (pH =7,4).

Singh et al. **2016** ont synthétisé un hydrogel de poly (vinylpyrrolidone(PVP) -co-poly (acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique [Poly(AMPSA)] après réticulation en présence d'acide galacturonique/ arabinogalactane. Dans le but d'appliquer cet hydrogel à la libération contrôlée des médicaments, ces auteurs ont obtenu des valeurs maximales du taux de gonflement de ce dernier égales à 8,5 en milieu aqueux acide et à 9,5 en milieu aqueux basique, à une température de 47°C (voir figure **III.2**).

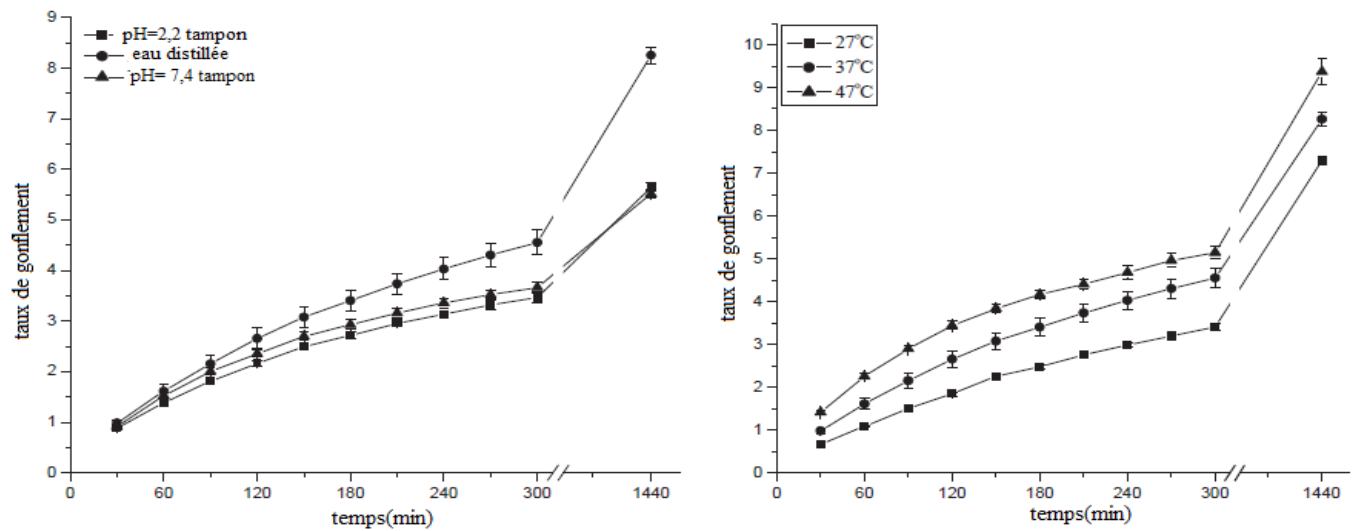


Figure III.2: Taux de gonflement, en fonction du temps d'un hydrogel TG-cl-(PVP-co-PAMPSA), à différents pH, et à différentes températures.

III.1.2-Propriétés rhéologiques des hydrogels

Angar et Aliouche. **2016** ont étudié le comportement rhéologique d'hydrogels de poly (acrylamide-co-acide itaconique). La figure **III.3** représente la variation de la contrainte de cisaillement et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

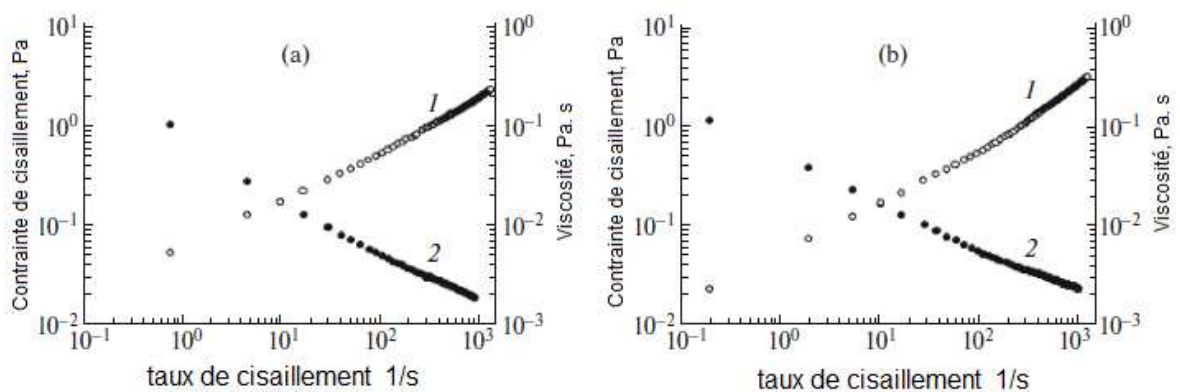


Figure III. 3 : (1) Contrainte de cisaillement, (2) viscosité :
(a)-de poly(AAm),
(b)-poly(AAm-co-10%AcI).

La figure **III.4** représente également la variation de la viscoélasticité G' et du Module de Perte G'' en fonction de la fréquence angulaire.

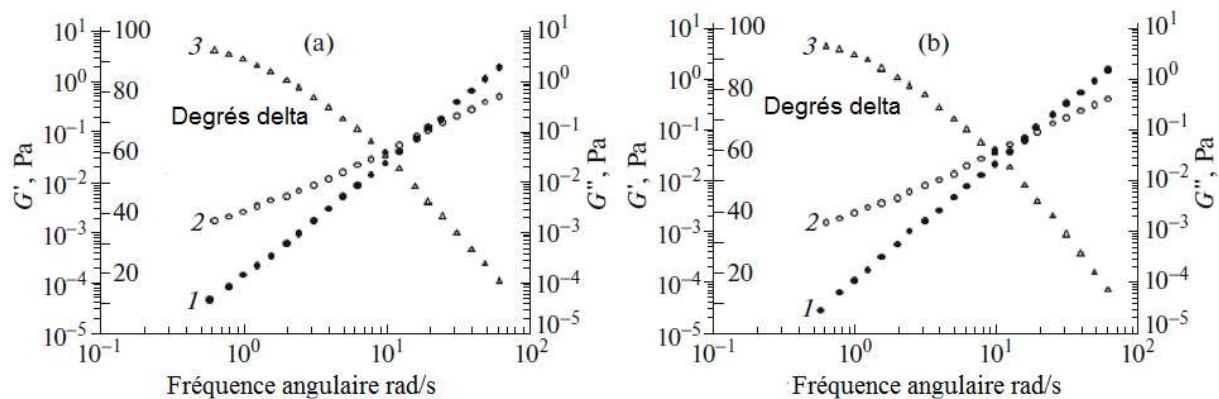


Figure III.4 : (1) Elasticité (2) module de perte (3) angle de phase :
 (a)-de poly(AAm)
 (b)-poly(AAm-co-10%AcI).

Ces auteurs montrent que les suspensions de polymères sont caractérisées par un écoulement non newtonien. De plus, la viscosité est inversement proportionnelle au taux de cisaillement et une contrainte initiale est observée.

Les résultats obtenus, par ces auteurs, montrent que les propriétés viscoélastiques mesurées, y compris G' et l'angle de phase δ , sont moins influencées par la composition de l'hydrogel et dépendent légèrement de la fréquence angulaire imposée. En outre, pour tous les échantillons du polymère, la valeur de G'' ne change pas de manière significative.

Les échantillons contenant une certaine teneur en poly (acide itaconique) présentent un module d'élasticité amélioré G' par rapport à celui du poly (acrylamide) pur, ce qui montre que l'addition du monomère (acide itaconique) contribue au renforcement et à la rigidité des hydrogels de polyamide.

III.2-Propriétés de gonflement des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

Nous nous sommes intéressés à l'étude des taux de gonflement, exprimés par l'équation III.1 (voir page 33), des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (10%, 47,5% et 85% NVP) à pH neutre (pH=6,8), respectivement, aux températures $T=25^\circ\text{C}$ et $T=37^\circ\text{C}$. Les résultats relatifs aux variations des taux de gonflement, au cours du temps, sont reportés dans la figure III.5.

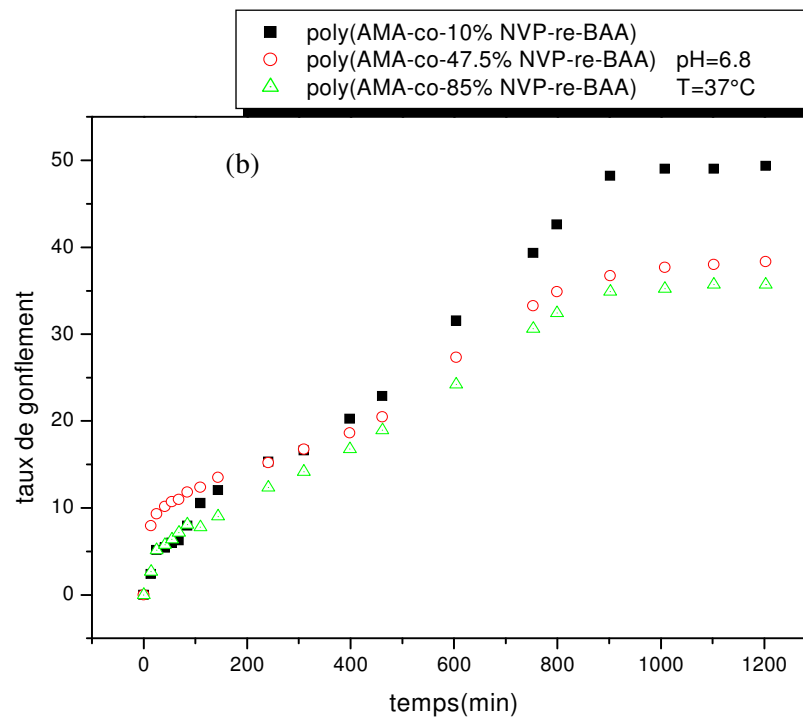
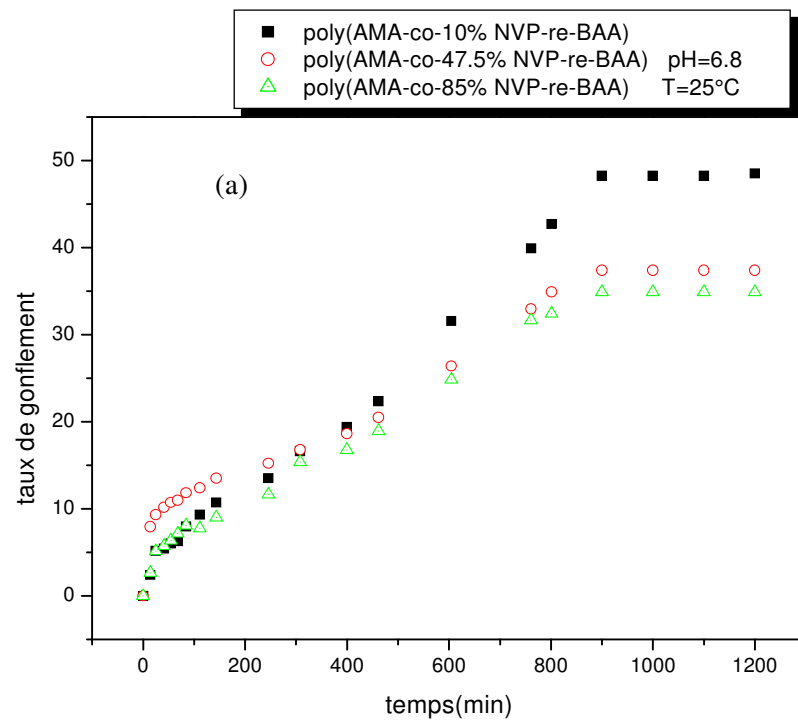


Figure III.5 : Variations des taux de gonflement, au cours du temps, des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à pH=6,8
 (a)- à T=25°C
 (b)- à T=37°C

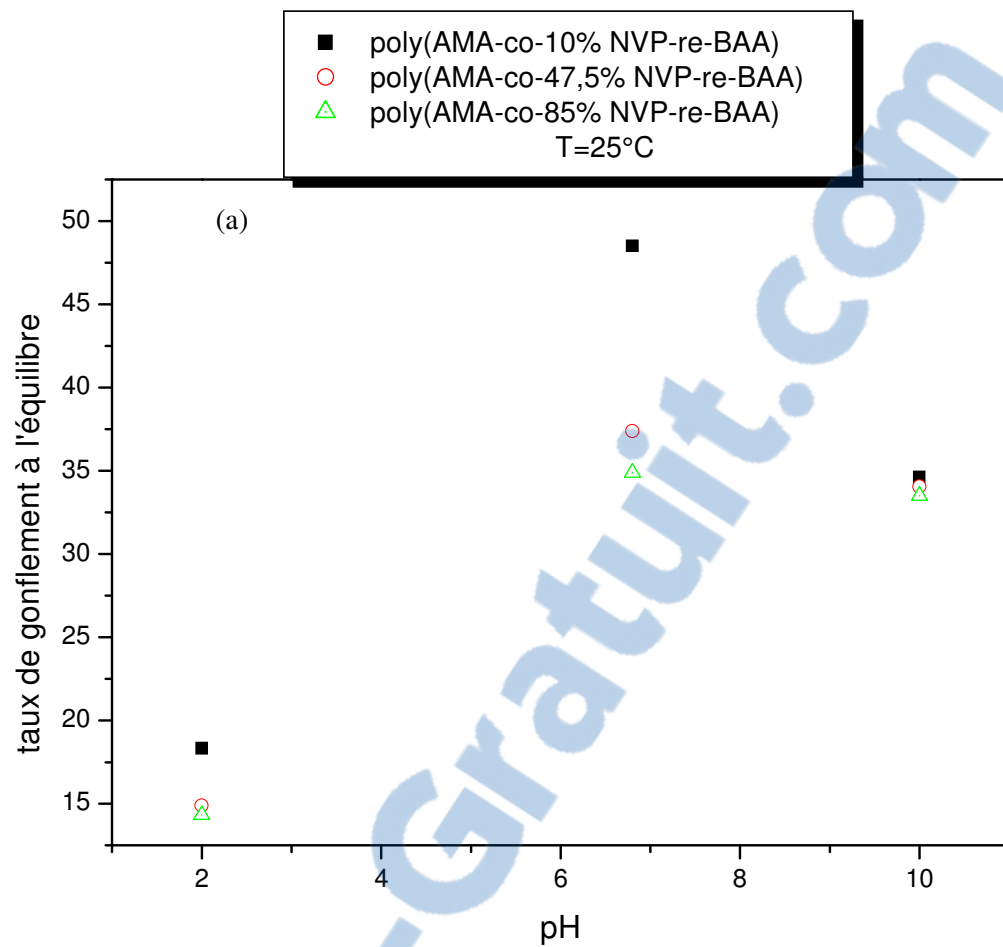
L'examen des courbes concernant la variation du taux de gonflement en fonction du temps montre :

-d'une part, que les valeurs du taux de gonflement, dans l'eau distillée à 25°C et 37°C et à pH = 6,8, sont inversement proportionnelles à la teneur de NVP.

-d'autre part, que celles-ci augmentent avec la température. Ce résultat montre que l'augmentation de la température provoque une extension des chaînes à l'intérieur du réseau.

Nous constatons également que le taux de gonflement augmente au cours du temps pour atteindre une valeur à l'équilibre correspondant à une zone plateau ou zone de saturation.

Nous nous sommes également intéressés aux variations des taux de gonflement à l'équilibre, en fonction du pH, des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à 25°C et 37°C. Les résultats obtenus sont portés dans la figure **III.6**.



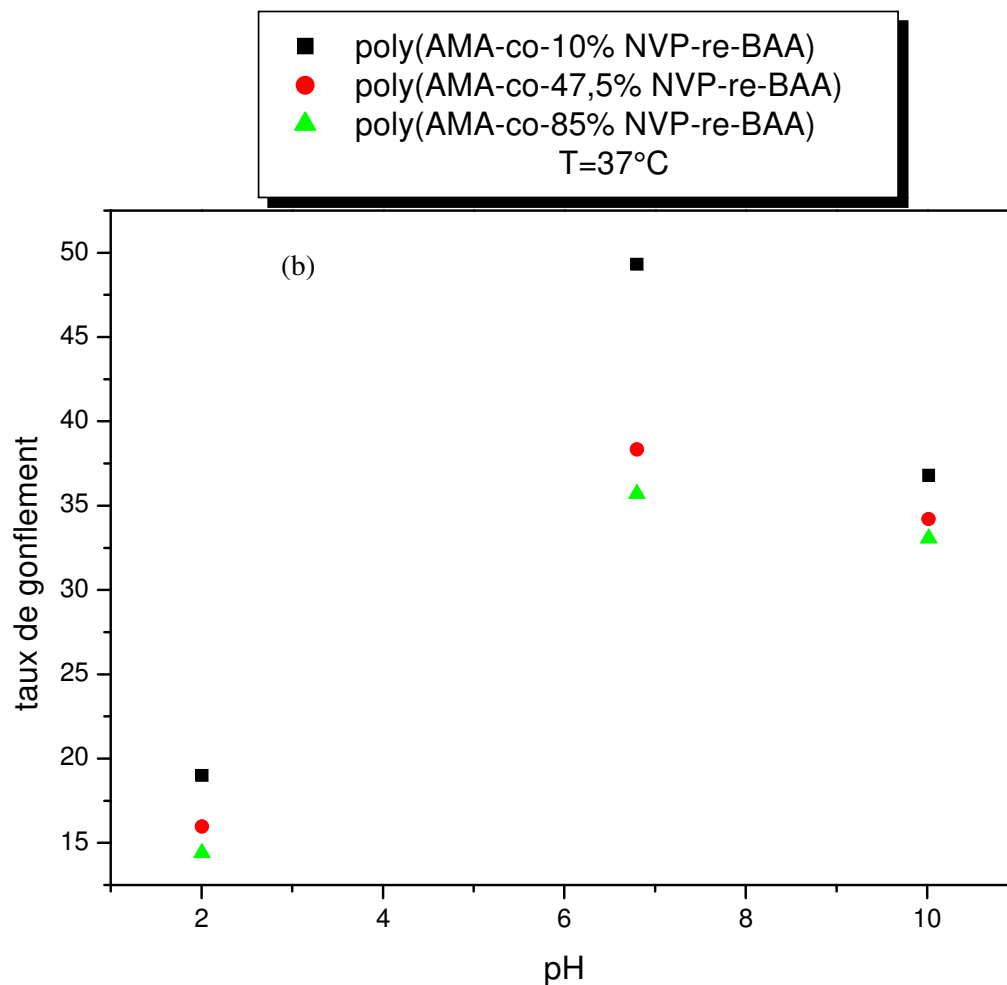


Figure III.6 : Variations des taux de gonflement à l'équilibre, en fonction du pH(acide, neutre et basique), des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA).

(a)- à $T=25^{\circ}\text{C}$

(b)- à $T=37^{\circ}\text{C}$

La figure III.6 montre que les valeurs du taux de gonflement à l'équilibre en milieu neutre sont supérieures à celles déterminées en milieu basique et acide. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'intervention de différents types d'interactions : interactions de nature coulombiennes, interactions de Vander Waals et interactions de types liaison hydrogène. Celles-ci sont influencées par la valeur du pH.

En milieu acide la formation des liaisons hydrogène est fortement favorisée :

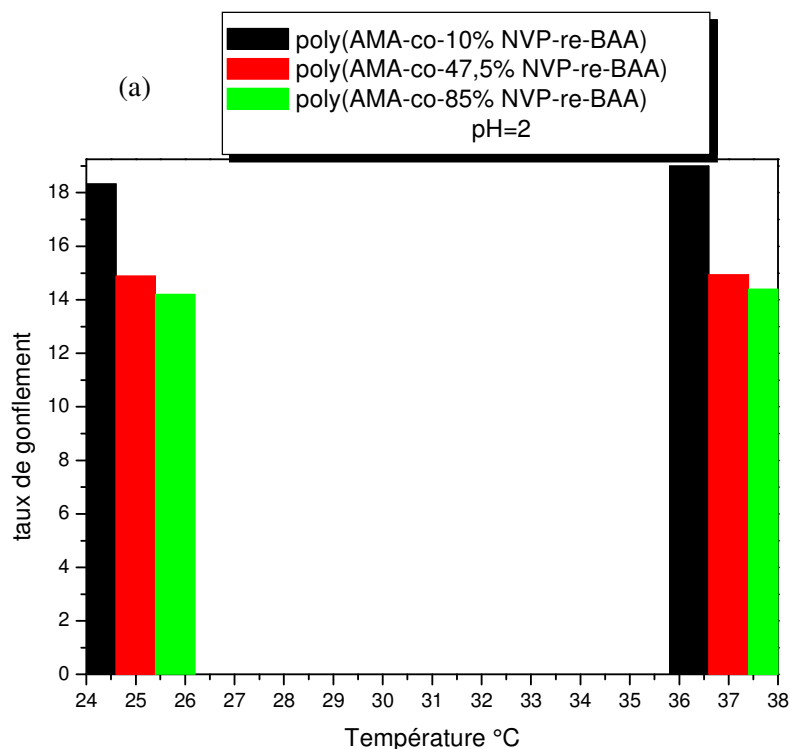
Celle-ci peuvent se former entre les groupes carboxyliques pendants du poly(acide méthacrylique) d'une part, et entre les groupes carboxyliques et les atomes d'azote de la

poly(N-vinylpyrrolidone) d'autre part . Ces interactions de type liaison hydrogène provoquent une contraction du réseau et donc une diminution du taux de gonflement.

En milieu neutre, les liaisons hydrogène formées entre l'eau, les groupes carboxyliques et les atomes d'azote sont plus favorisées ce qui entraîne une extension du réseau.

En milieu basique, il y'a intervention des forces de répulsion de nature coulombienne entre les groupes carboxylate du poly(acide méthacrylique) et des cycles pyrrolidoniques ouverts entraînant ainsi une extension du cycle mais ne favorisant pas l'interaction de type liaison hydrogène avec l'eau. Dans ce cas nous observons un taux de gonflement inférieur à celui que nous obtenons en milieu neutre.

Nous avons également étudié les variations, en fonction de la température, des taux de gonflement des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée, en milieu acide, neutre et basique, ce qui nous a permis de déterminer leurs taux de gonflement à l'équilibre. Les résultats obtenus sont reportés dans la figure III.7.



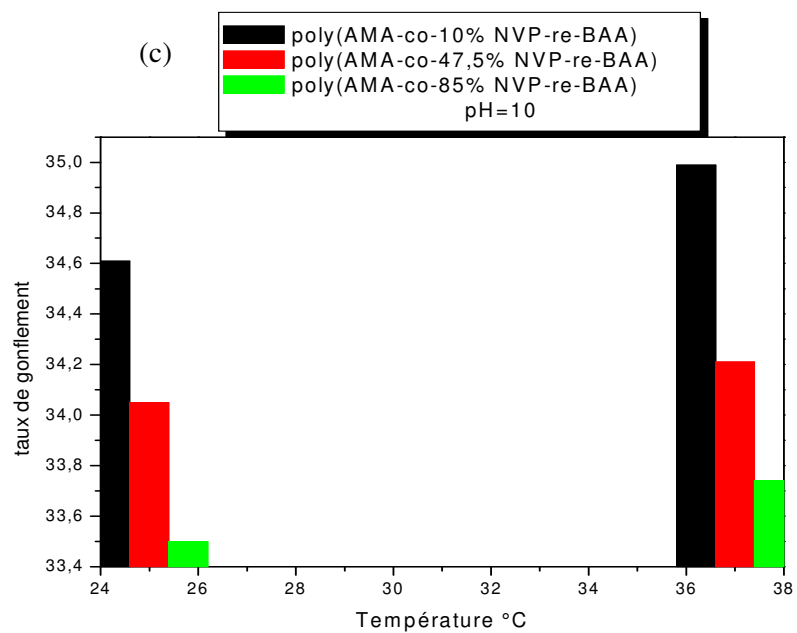
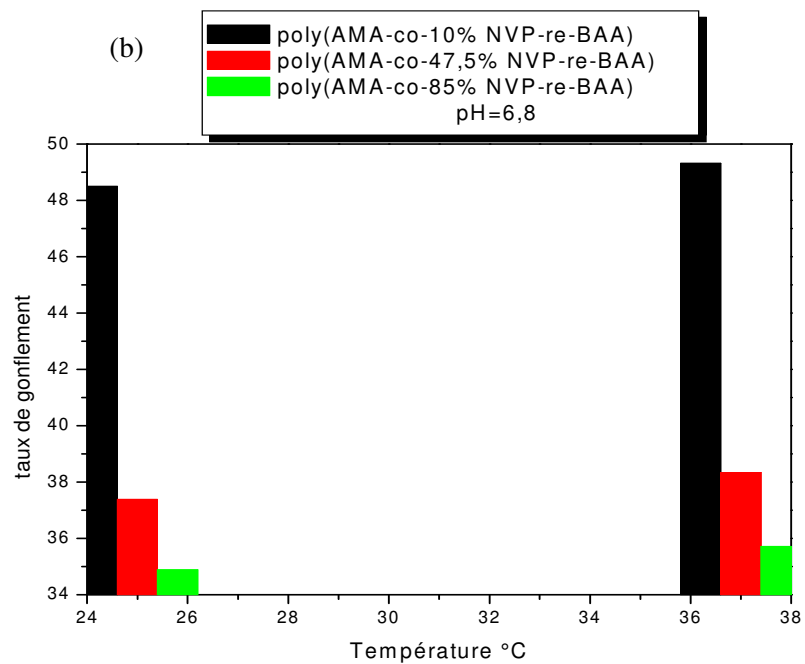


Figure III.7: Variations des taux de gonflement, en fonction de la température, des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à 25°C et 37°C et à pH=2 ; 6,8 et 10 :

(a) à pH=2

(b) à pH=6,8

(c) à pH=10

Nous remarquons, d'après la figure **III.7**, que les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre observées aux pH=2 ; 6,8 et 10 et à la température 37°C sont supérieures à celles que nous observons à la température de 25°C aux mêmes valeurs du pH .

Ces résultats pourraient s'expliquer par l'expansion des hydrogels sous l'effet thermique, ce qui se traduit par une augmentation du taux de gonflement avec la température.

Les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre, en fonction du pH et de la température, sont résumées dans le tableau **III.1**.

Tableau III.1 : Valeurs des taux de gonflement à l'équilibre, des hydrogels dans l'eau distillée, aux pH=2 ; 6,8 et 10 et à 25°C et 37°C.

Hydrogels	NVP mol%	T °C	q _{eq} pH=2	q _{eq} pH=6,8	q _{eq} pH=10
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	25	18,33	48,50	34,61
	47,5		14,89	37,39	34,05
	85		14,33	34,89	33,50
	10	37	19	49,32	34,99
	47,5		14,93	38,34	34,21
	85		14,21	35,71	33,74

III.3-Propriétés rhéologiques des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

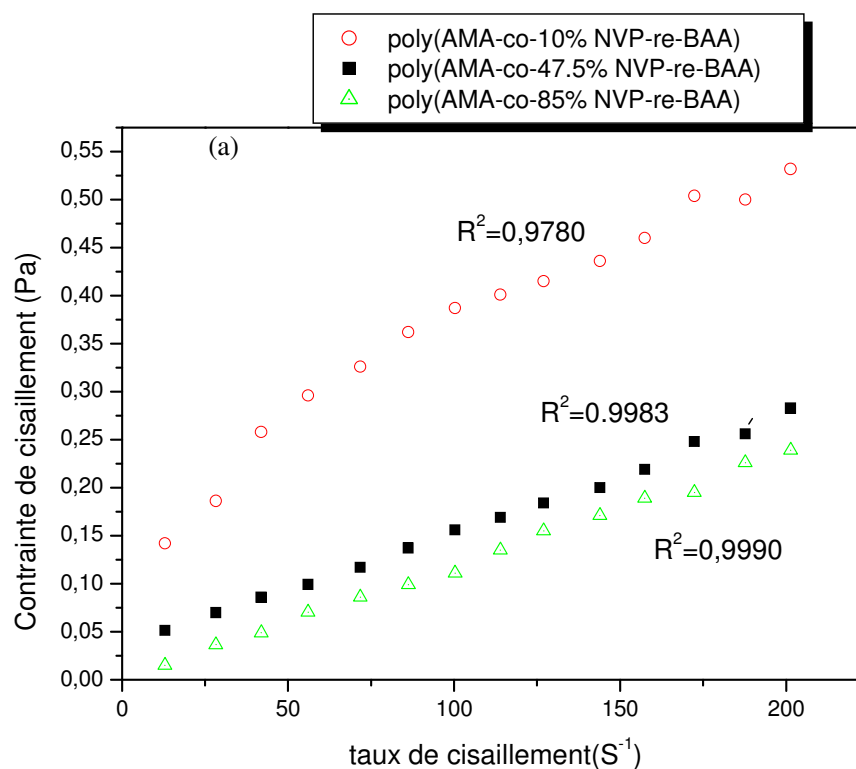
Des études antérieures ont montré que de nombreux matériaux et formulations couramment employés dans des applications divers présentent souvent des propriétés rhéologiques complexes (Angar et Aliouche.**2016**). Leur viscosité et leur viscoélasticité peuvent varier en fonction des conditions externes, telles que la contrainte, la déformation, la durée et la température. (Zhang et al .**2019**).

Dans ce contexte, la mise en œuvre des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), notamment leur utilisation en tant que super absorbants, nécessite l'étude de leurs propriétés rhéologiques qui sont en étroite relation avec leurs propriétés de gonflement. Nous nous sommes ainsi intéressés à l'étude de la contrainte de cisaillement et de la viscosité.

III.3.1-Etude de la contrainte de cisaillement et de la viscosité des hydrogels de

poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

Dans le cadre de l'étude des propriétés mécaniques des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA); nous nous sommes intéressés, respectivement, aux variations de la contrainte de cisaillement et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.8.



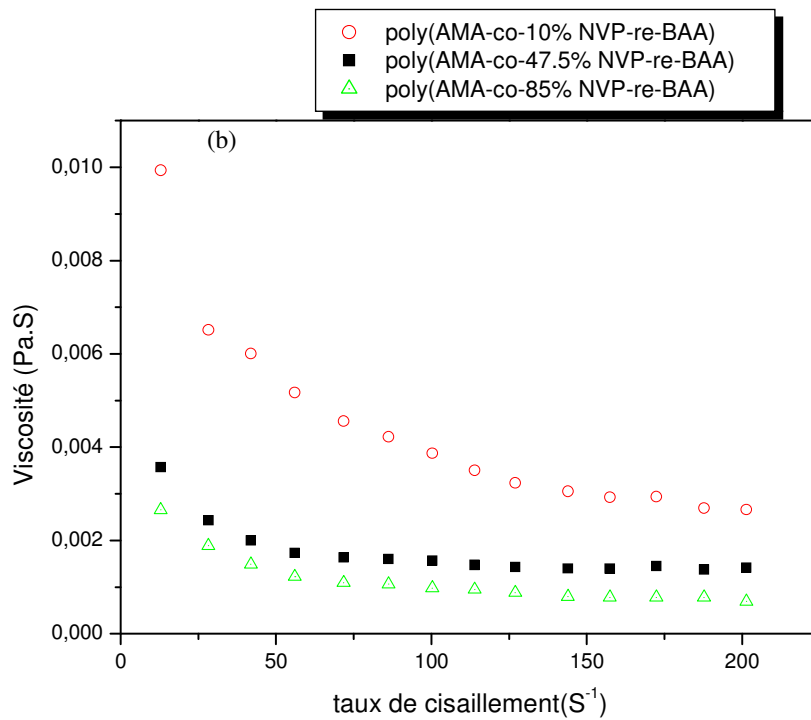


Figure III.8 : Rhéologie des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) :

- (a) Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement
- (b) Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement

L'étude des variations de la viscosité et de la contrainte de cisaillement, en fonction du taux de cisaillement, concernant les hydrogels à l'état gonflé, montre que :

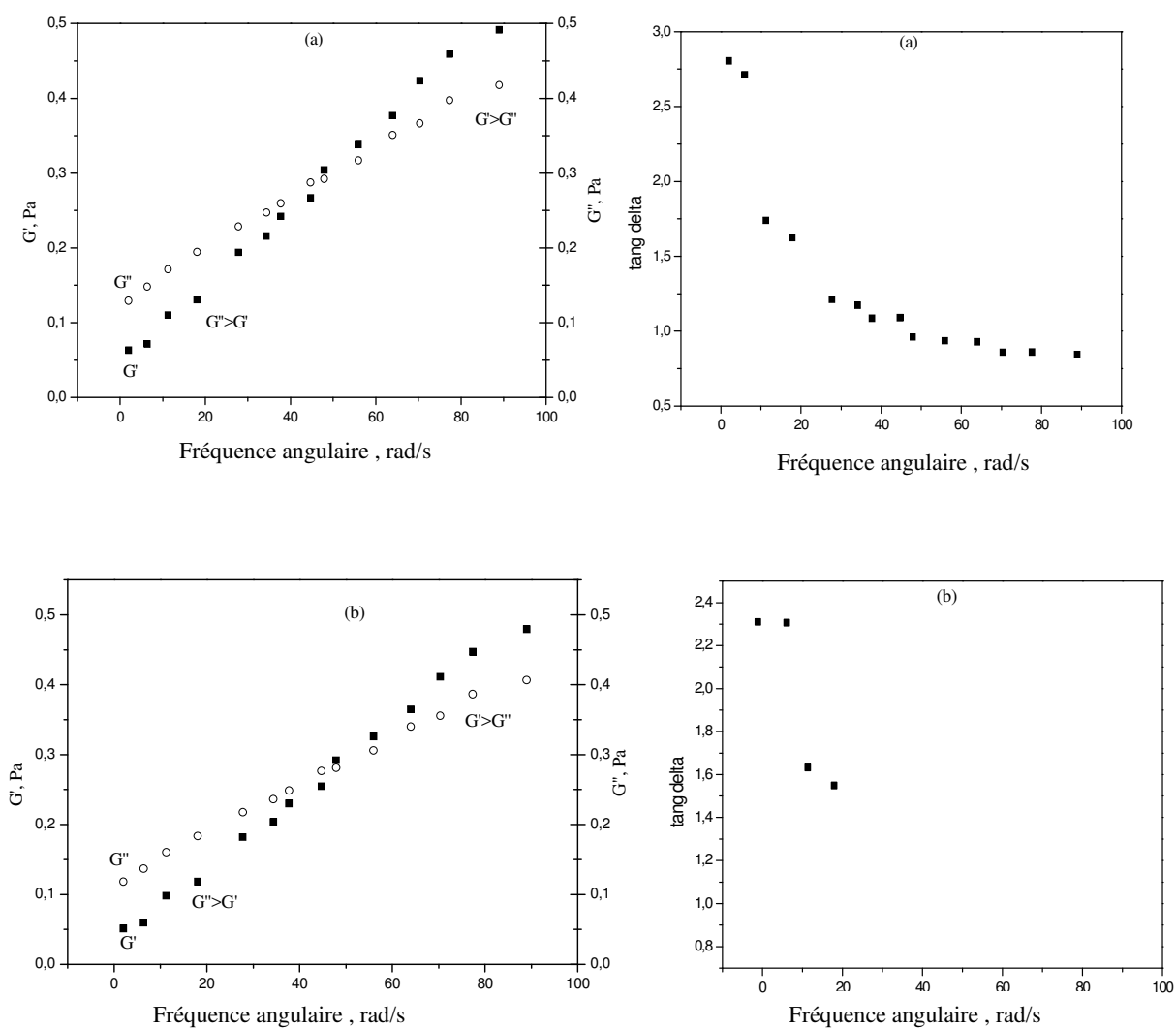
- les valeurs de la viscosité sont inversement proportionnelles au taux de cisaillement et proportionnelles au taux de NVP.
- les valeurs de la contrainte de cisaillement sont proportionnelles au taux de cisaillement.

Selon la figure **III.8.a**, nous pouvons dire que les hydrogels se comportent comme des fluides newtoniens et que le coefficient de corrélation est proportionnel au pourcentage de NVP.

La figure **III.8.b** met en évidence le comportement des hydrogels qui se traduit par un état de transition caractérisé par le passage d'un état solide à un état quasi solide, ce qui confirme que le caractère de fluide newtonien augmente avec le taux de NVP.

III.3.2 -Etude de la viscoélasticité, du module de perte et de la tangente δ des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

Nous avons également étudié les propriétés viscoélastiques (G'), le module de perte (G'') et le facteur d'amortissement en fonction de la fréquence angulaire. Les résultats sont reportés dans la figure III.9.



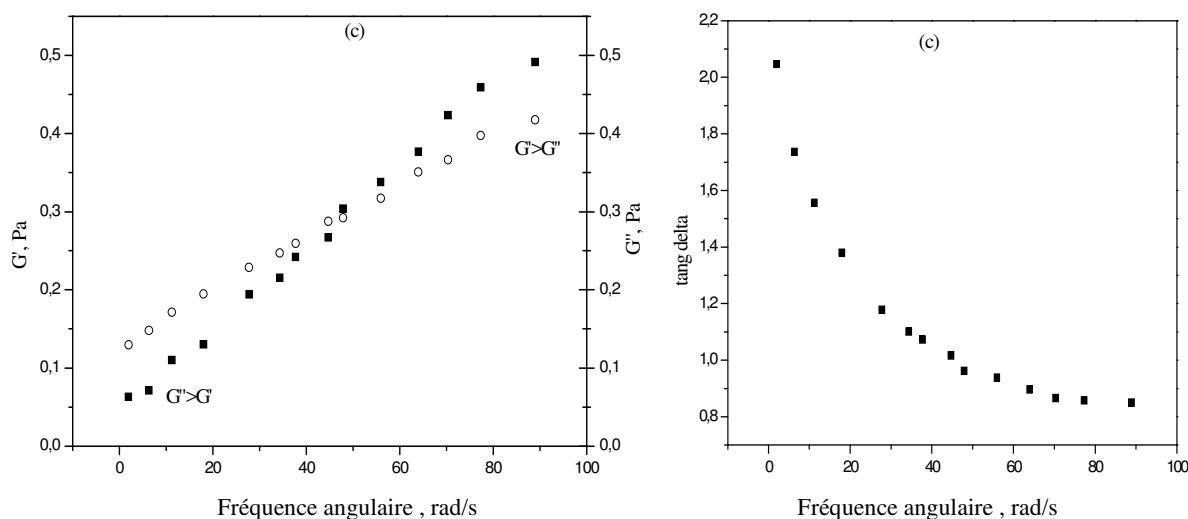


Figure III.9 : Variations de la viscoélasticité G' , du module de perte G'' , et de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence angulaire ω :

-(a) poly (AMA-co-10% NVP-re-BAA)

-(b) poly (AMA-co-47.5% NVP-re-BAA)

-(c) poly (AMA-co-85% NVP-re-BAA)

La figure III.9 indique les variations de la viscoélasticité G' , du module de perte G'' et de la tangente δ en fonction de la fréquence angulaire (ω) concernant les hydrogels :

-(a) poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA)

-(b) poly (AMA-co-47.5%NVP-re-BAA)

-(c) poly (AMA-co-85% NVP-re-BAA)

Nous constatons que la viscoélasticité G' et le module de perte G'' sont proportionnels au pourcentage de NVP.

Les variations de G' montrent que l'introduction, de plus en plus importante, de la NVP dans ces hydrogels, contribue à leur rigidité, ce qui montre, dans ce cas, que le taux de gonflement devient de plus en plus faible. Ce résultat est en bon accord avec ce que nous avons observé

dans le cas de l'étude des propriétés de gonflement, à savoir que le taux de gonflement est inversement proportionnel à la teneur en NVP.

Les variations du module de perte G'' montrent que l'hydrogel, de poly (AMA-co-85% NVP-re-BAA) est plus rigide.

A basse fréquence, les hydrogels se comportent comme des liquides visqueux ($G'' > G'$).

A fréquence croissante, G' et G'' augmentent. Par la suite, à haute fréquence, le fluide visqueux transite vers le fluide viscoélastique ($G' > G''$). Le facteur de perte (ou facteur d'amortissement) et la tangente δ sont inversement proportionnels au pourcentage de NVP.

Nous pouvons suggérer qu'à faible fréquence, G' et G'' créent une grande déformation viscoélastique des hydrogels. La viscoélasticité est inversement proportionnelle au taux de NVP, ce résultat est en accord avec la diminution du taux de gonflement avec la teneur en NVP.

III.4-Conclusion

Nous avons étudié les propriétés de gonflement des hydrogels obtenus, dans l'eau distillée aux températures de 25°C et 37°C et aux valeurs de pH égales à 2 ; 6,8 et 10. Les résultats obtenus montrent que :

- les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre, dans l'eau distillée à 25°C et 37°C, au pH = 6,8, sont inversement proportionnelles aux taux de NVP.
- les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre en milieu neutre sont supérieures à celles déterminées en milieu basique et acide.
- les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre (pH=2 ; 6,8 et 10) sont proportionnelles aux valeurs de température utilisée.

L'étude des propriétés rhéologiques des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à l'état gonflé et à pH neutre a donné les résultats suivants:

- les valeurs de la viscosité sont inversement proportionnelles au taux de cisaillement.
- les valeurs de la contrainte de cisaillement sont proportionnelles au taux de cisaillement.
- les hydrogels se comportent comme des fluides newtoniens avec un coefficient de corrélation qui est proportionnel au pourcentage de NVP.

- le caractère de fluide newtonien augmente avec le taux de NVP.
- la viscoélasticité (G') et le module de perte (G'') sont inversement proportionnels au pourcentage de NVP.
- les hydrogels se comportent comme des fluides visqueux ($G'' > G'$) à basse fréquence. Ces derniers transitent vers des fluides viscoélastiques ($G' > G''$) à haute fréquence.
- la tangente delta δ et le facteur de perte (le facteur d'amortissement) sont inversement proportionnels au pourcentage de NVP.

Les résultats concernant l'étude rhéologique sont en bon accord avec ceux obtenus lors de l'étude des propriétés de gonflement.

CHAPITRE IV

APPLICATION DES

HYDROGELS DE POLY

(AMA-co-NVP-re-BAA) A LA

SORPTION DU COLORANT

INDUSTRIEL BLEU DE

TRISACRYLAMIDE X-GRL

300%

Les nombreuses études qui ont porté sur les hydrogels montrent que ces derniers sont susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications potentielles parmi lesquelles leur utilisation dans le domaine environnemental (Zhuang et al.2019).

Les propriétés de gonflement de ces hydrogels montrent que ces derniers peuvent se comporter comme des super-absorbants (Jeong et al.2019). Celles-ci ont permis ainsi de mettre en évidence leurs capacités de sorption et de rétention des micropolluants organiques, des métaux pouvant constituer des rejets industriels (Mondal et al.2019). Dans le domaine biomédical, ces propriétés de sorption ont été mises à profit dans la libération contrôlée des principes actifs (Xu et al.2019).

En ce qui nous concerne, l'étude des propriétés de gonflement des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) nous a amenés à nous intéresser, tout particulièrement, à leurs propriétés de sorption vis-à-vis d'un colorant industriel, en l'occurrence, le bleu de trisacrylamide X-GRL 300%. Ces propriétés de sorption sont basées sur l'étude des capacités de sorption, de la cinétique de sorption ainsi que des isothermes de sorption.

Avant d'entamer l'étude des propriétés de sorption de ce colorant industriel, nous avons jugé très utile de faire un bref rappel bibliographique concernant la sorption des colorants, notamment l'étude de leur capacité de sorption, de la cinétique de sorption et des isothermes de sorption.

IV.1-Rappel bibliographique sur la capacité et la cinétique de sorption des colorants

Buntic et al .2014 ont préparé un hydrogel à base de Clinoptilolite naturelle (zeolite) modifiée par des irradiations micro-ondes (10 min, 550 W). Cet hydrogel a été utilisé dans l'élimination d'un colorant cationique tel que le cristal violet (CV) dans une solution aqueuse. Les conditions expérimentales d'élimination du colorant reposent sur l'utilisation d'une masse de 2 g de zéolite dans 100 ml de solution aqueuse de cristal violet, à une concentration de 250 mg/L. La capacité de sorption maximale de zéolite trouvée est égale à 12,404 mg/g selon la figure IV.1.

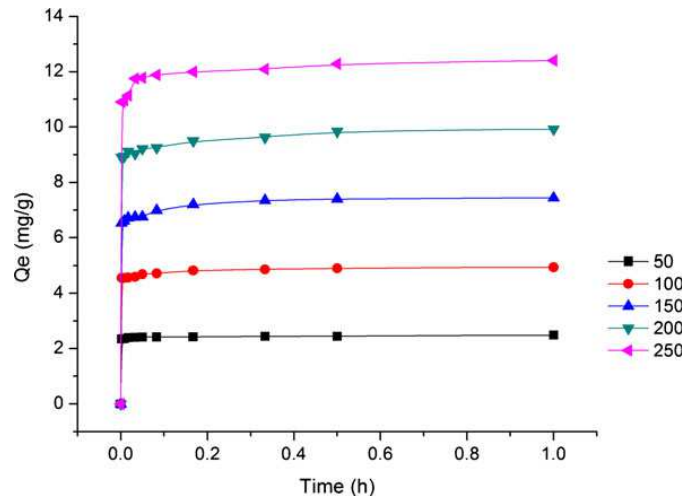


Figure IV.1 : Variations des capacités de sorption, au cours du temps, du cristal violet par la Clinoptilolite naturelle, à différentes concentrations.(Buntić et al .2014).

La capacité de sorption q_t , au cours du temps, (IV.1) et la capacité de sorption q_e , à l'équilibre, (IV.2) sont données par les équations suivantes (yagub et al .2012):

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

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

C_0 : concentration initiale du colorant ou métal (mg/L).

C_t : concentration du colorant ou métal en fonction du temps (mg/L).

C_e : concentration du colorant ou métal à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant à l'état sec (g).

IV .1.1-Influence de la température sur la capacité de sorption

Ratnamala et al .2012 ont étudié l'adsorption du colorant tel que le Remazol Brilliant. Ces auteurs ont montré que la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers les pores de la particule adsorbante augmente avec la température. L'élimination du colorant a été étudiée en faisant varier la température de 20°C à 40°C. Ces auteurs ont montré que la

capacité de sorption augmente avec la température pour toutes les concentrations initiales utilisées (voir figure IV.2) .

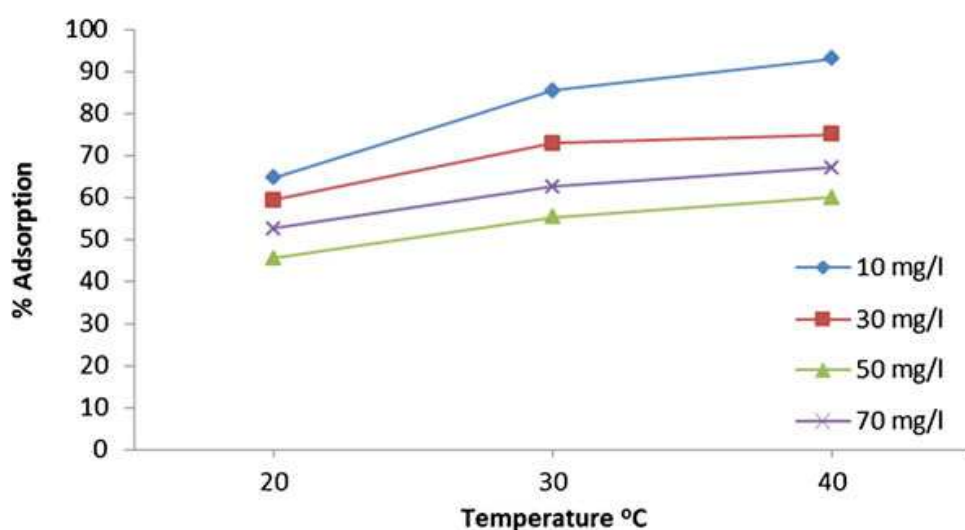


Figure IV.2: Variations des capacités d'adsorption, en fonction de la température, du colorant Remazol Brilliant.

IV.1.2-Cinétique de sorption

Samarghandi et al. **2012** ont étudié, tout particulièrement, la cinétique de sorption de pseudo ordre 2 et la cinétique de diffusion intra-particulaire des colorants, tels que le rouge d'acide 14 et le rouge d'acide 18, en utilisant comme adsorbant le charbon actif. Les résultats obtenus montrent que les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre varient de 3,1 à 29,7mg/g. Les coefficients de corrélation de la cinétique de sorption de pseudo ordre 2 sont concordent avec ceux de la cinétique de diffusion intra-particulaire (figures IV.3 et IV.4).

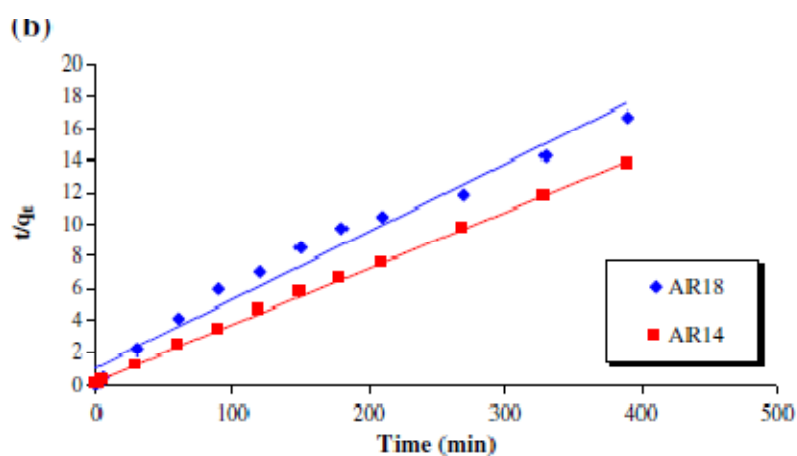


Figure IV.3 : Courbes du modèle cinétique de sorption de pseudo ordre 2 des colorants rouge d'acide 14 et rouge d'acide 18 par le charbon actif.

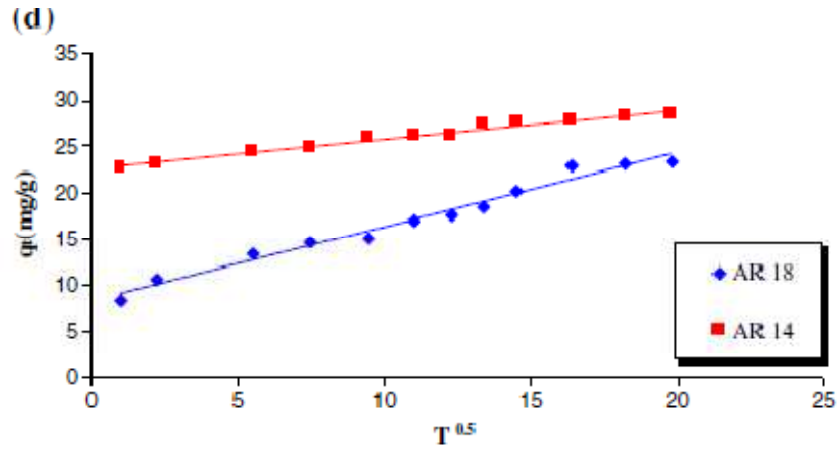


Figure IV.4 : *Courbes du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire des colorants rouges d'acides 14 et rouge d'acide 18 au sein du charbon actif.*

Les cinétiques de sorption de pseudo-ordre 2 et de diffusion intra-particulaire sont données, respectivement, par les équations suivantes (Fahad et al.2017) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV. 3})$$

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (\text{IV. 4})$$

où :

q_t : quantité de soluté adsorbée en fonction du temps (mg/g)

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g)

k_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo ordre 2 (g/mg.min)

k_i : constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg.g⁻¹.min^{0.5})

t : temps (min)

IV.1.3-Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption sont utilisées pour mettre en évidence le mécanisme de sorption ainsi que les interactions de l'adsorbat avec l'adsorbant à l'équilibre. Plusieurs équations d'équilibre de sorption sont ainsi disponibles et pouvant se traduire par des isothermes, en l'occurrence, les isothermes de Langmuir et Freundlich (Mustafa et al. 2014).

IV.1.3.1-Isotherme de sorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (Langmuir, **1918**) est basée sur un modèle théorique qui admet l'hypothèse d'une adsorption monocouche sur une surface d'adsorbant énergétiquement homogène contenant un nombre fini de sites d'adsorption. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (IV.5).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{eq. IV. 5})$$

q_m : capacité de sorption maximale du colorant (mg/g).

K_L : constante d'adsorption de Langmuir indiquant l'énergie d'adsorption (L/g).

IV.1.3.2-Isotherme de sorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (Freundlich, **1906**) est exprimée par une équation empirique basée sur l'hypothèse d'une adsorption sur une surface hétérogène ou sur des sites possédant des affinités variées (Doğan et al. **2008**). La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{eq. IV. 6})$$

où

n : facteur d'hétérogénéité.

k_f : constante de Freundlich (L/g).

BuntiĆ et al.**2014** ont montré que les modèles d'isothermes de sorption du colorant cristal violet par la zéolite sont bien corrélés à ceux de Langmuir et de Freundlich (tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Paramètres d'isothermes de sorption du colorant cristal violet par la zéolite naturelle de Clinoptilolite

Langmuir				Freundlich		
$Q_{e,ma}(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R_L	R^2	n	$K_F(\text{L/g})$	R^2
13,477	0,1192	0,3837	0,973	1,278	1,776	0,977

IV.1.4-Etude Thermodynamique

Samiee et al. **2014** ont procédé à l'étude thermodynamique de la sorption du colorant remazol bleu brillant (RBB) par la boue rouge. Ces auteurs se sont intéressés au calcul de la variation d'énergie libre ΔG^0 de sorption en utilisant l'équation générale suivante:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{IV. 7})$$

où K_d est le coefficient de distribution ($K_d = q_e/C_e$), T est la température (K), et R est la constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Tableau IV.2: Valeurs du paramètre thermodynamique ΔG^0 de l'adsorption du colorant remazol bleu brillant (RBB) sur la boue rouge.

ΔG^0 KJ/mol	Température °C
-2,940	20
-2,070	30
-13,973	40

Les valeurs du paramètre thermodynamique ΔG^0 déterminées à 20, 30 et 40°C sont, respectivement, égales à -2,940 ; -2,070 et -13,973 -kJ mol⁻¹. Les valeurs négatives de ΔG^0 montrent que, thermodynamiquement, l'adsorption du colorant a eu lieu de façon spontanée. Ces résultats montrent que la valeur absolue de l'enthalpie libre ΔG^0 augmente avec la température. Ces auteurs ont donc conclu que l'adsorption du colorant semble plus efficace aux températures les plus élevées.

IV.2-Capacité de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

En nous inspirant des résultats des quelques travaux cités dans le rappel bibliographique, nous nous sommes donc intéressés à l'étude des variations des capacités de sorption, au cours du temps, du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA). Cette étude a été menée, respectivement, à 25°C et 37°C en utilisant différentes concentrations initiales du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300%.

Les quantités de colorant adsorbées ont été déterminées en se basant sur l'analyse spectroscopique par colorimétrie.

La sorption du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% à une concentration initiale de 20mg/L par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) est illustrée par les photos de la figure IV.5

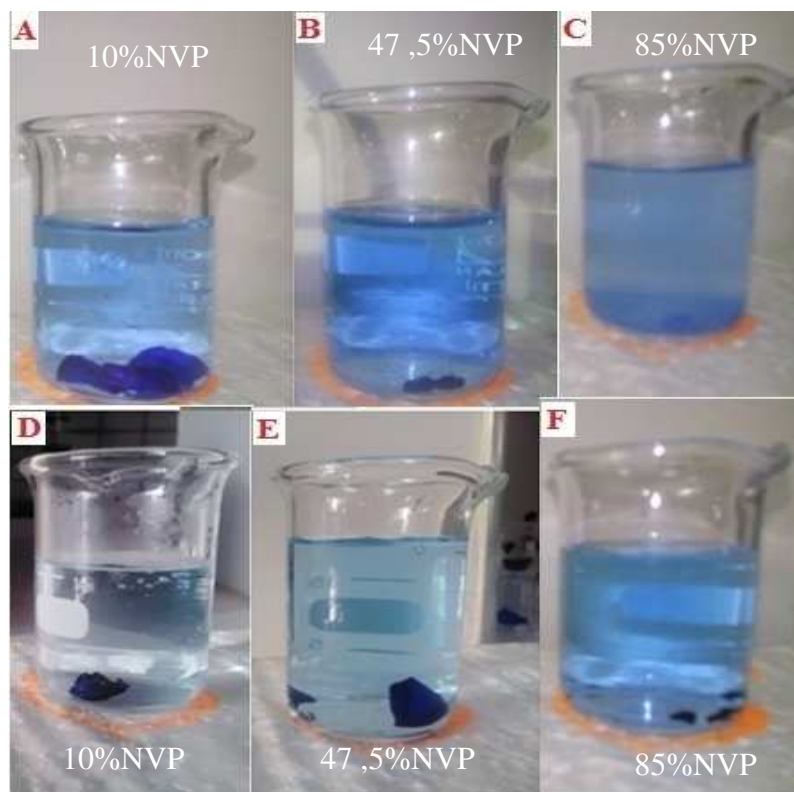


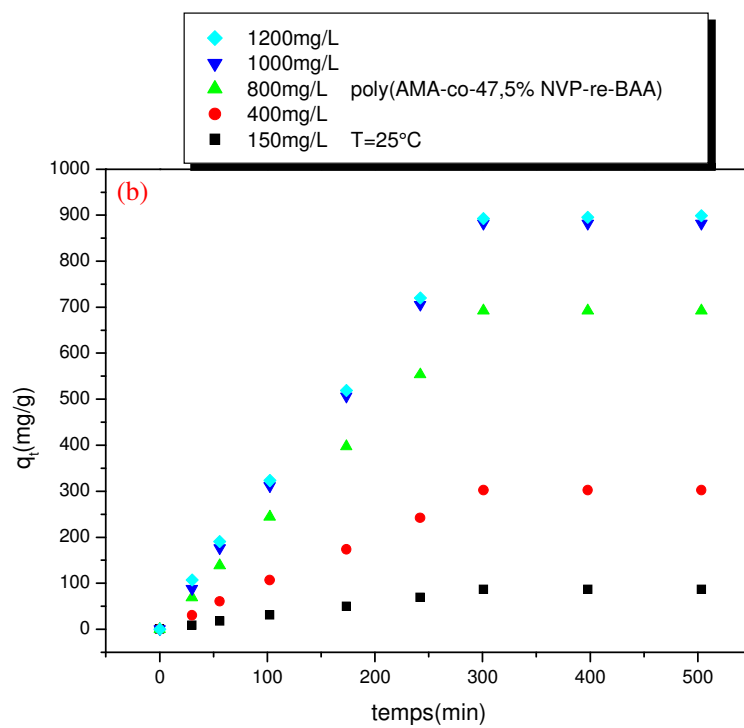
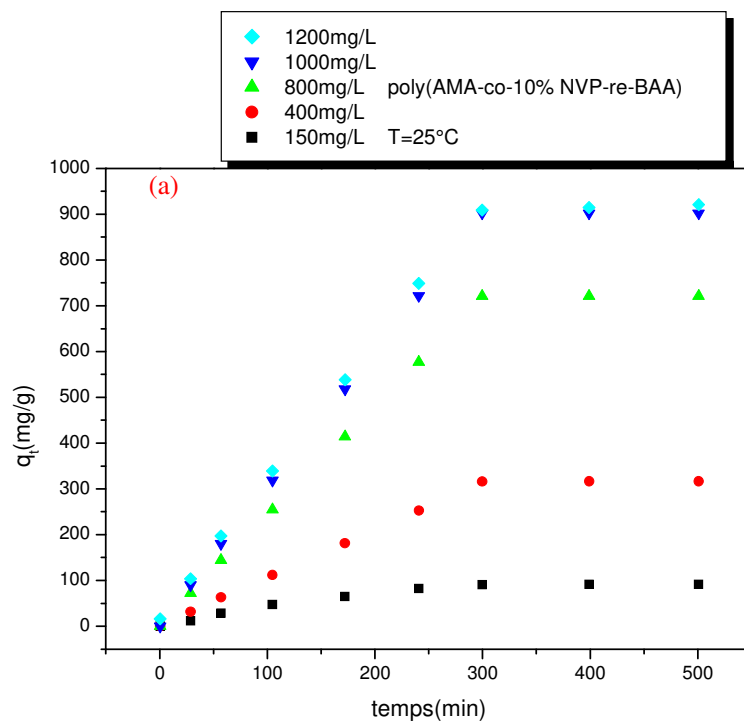
Figure IV.5 : Photos montrant la sorption du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à 10% ; 47,5% et 85%NVP (pH = 6,8 ;

$$C_0 = 20 \text{ mg/l} ; m_{\text{hydroge}} = 30\text{mg})$$

-photos A, B, C : sorption du colorant à $T=25^{\circ}\text{C}$

-photos D, E, F : sorption du colorant à $T=37^{\circ}\text{C}$

En nous basant sur l'équation IV.1 (page 52), nous avons procédé au tracé des courbes relatives aux variations des capacités de sorption en fonction du temps (figures IV.6 et IV.7).



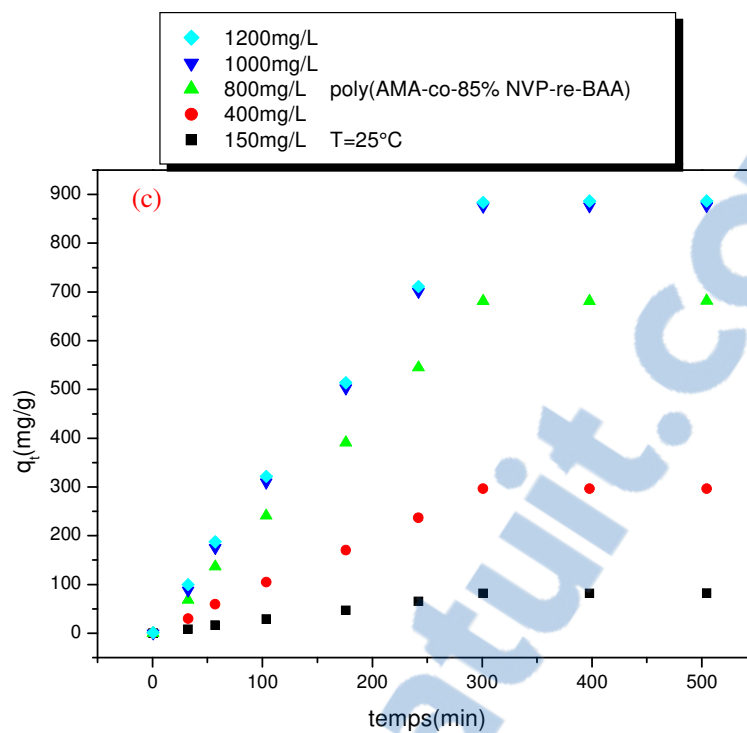
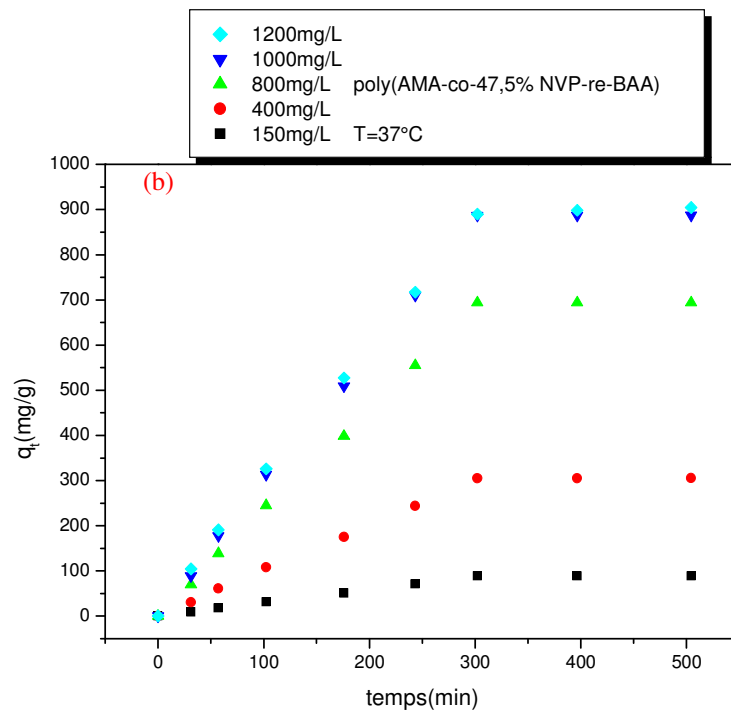
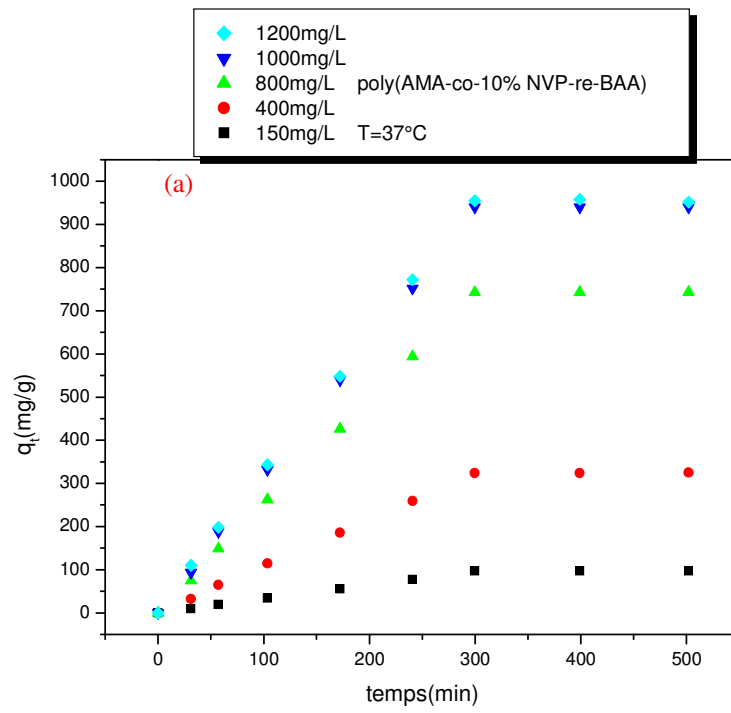


Figure IV.6: Variations des capacités de sorption, au cours du temps, du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de *poly (AMA-co-NVP-re-BAA)* à différentes concentrations initiales, à $pH=6,8$ et $T=25^{\circ}C$.

-(a) *poly (AMA-co-10% NVP-re-BAA)*

-(b) *poly (AMA-co-47,5NVP-re-BAA),*

-(c) *poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA)*



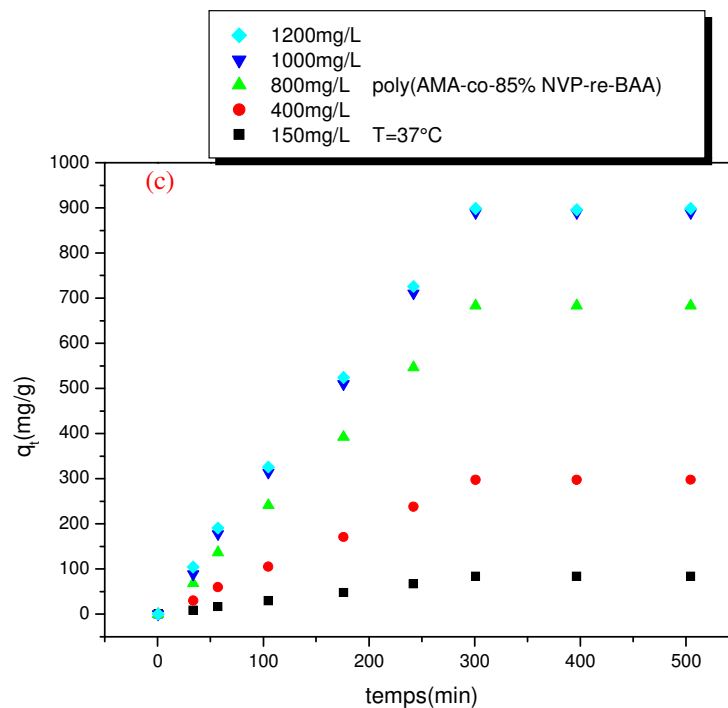


Figure IV.7: Variations des capacités de sorption, au cours du temps, du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales, à pH=6,8 et T=37°C.

-(a) poly (AMA-co-10% NVP-re-BAA),

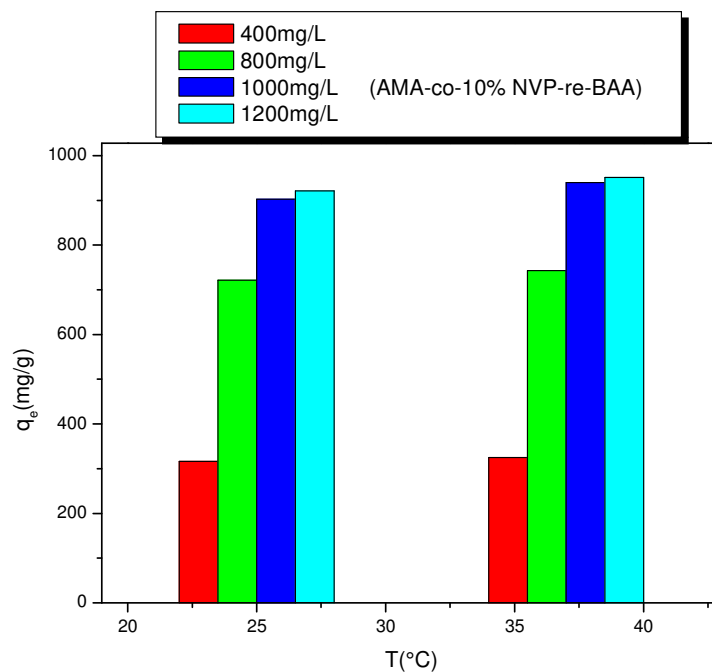
-(b) poly (AMA-co-47,5NVP-re-BAA)

-(c) poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA)

Les figures IV.6 et IV.7 montrent que :

- les courbes des variations des capacités de sorption du colorant par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) aux températures de 25 et 37°C représentent deux étapes de sorption : une première étape de sorption se traduisant par une diffusion progressive du colorant à travers l'hydrogel, et donc une augmentation de la capacité de sorption ,suivie d'une seconde étape de saturation de l'hydrogel correspondant à l'arrivée à la valeur de la capacité à l'équilibre.
- quelle que soit la température, la capacité de sorption augmente de façon inversement proportionnelle avec le taux de NVP. Ces résultats sont en bon accord avec ceux que nous avons observé lors de l'étude des propriétés de gonflement.

- c) quelle que soit la température, la capacité de sorption augmente avec la concentration initiale du colorant et prend une valeur maximale lorsque celle-ci atteint la valeur de 1000mg/L.
- d) quelle que soit la température, plus le taux de NVP est faible et plus l'arrivée à l'équilibre est plus rapide.
- e) la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec la température .Ce résultat est illustré, à titre d'exemple, par la figure **IV.8**.



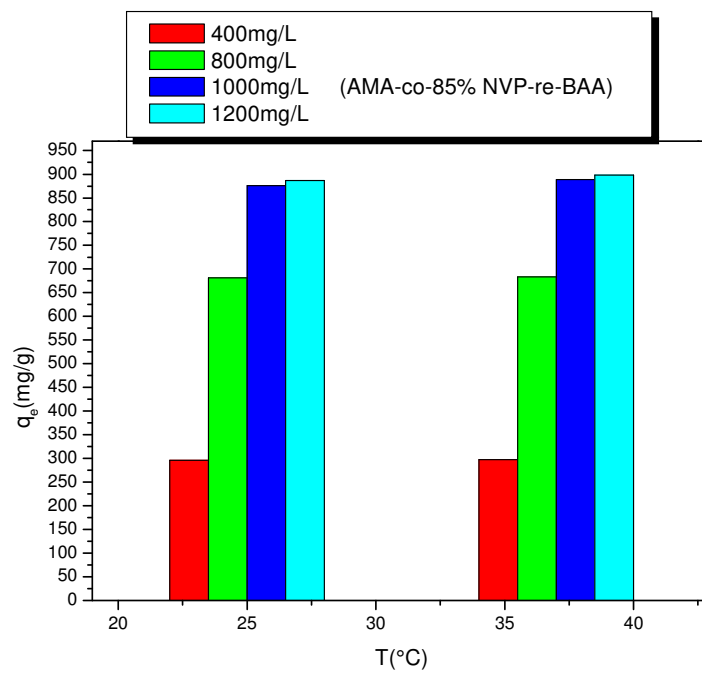
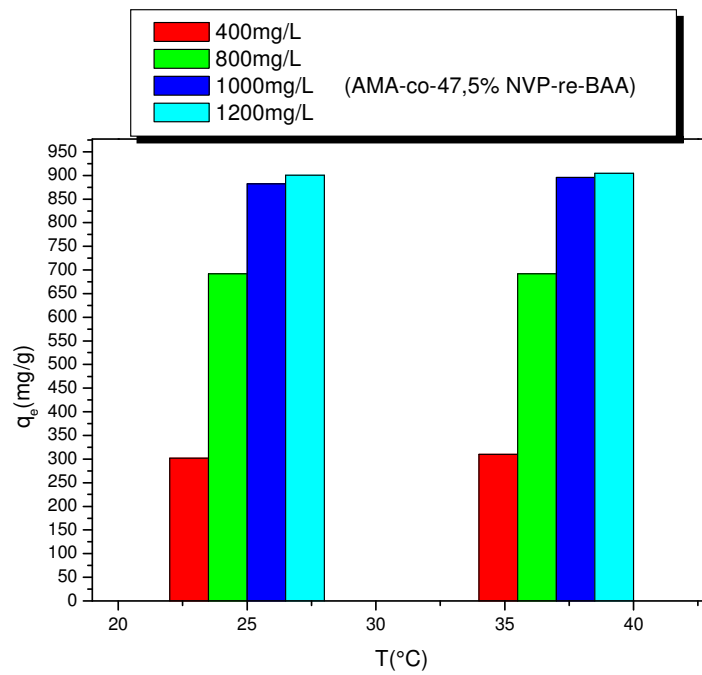
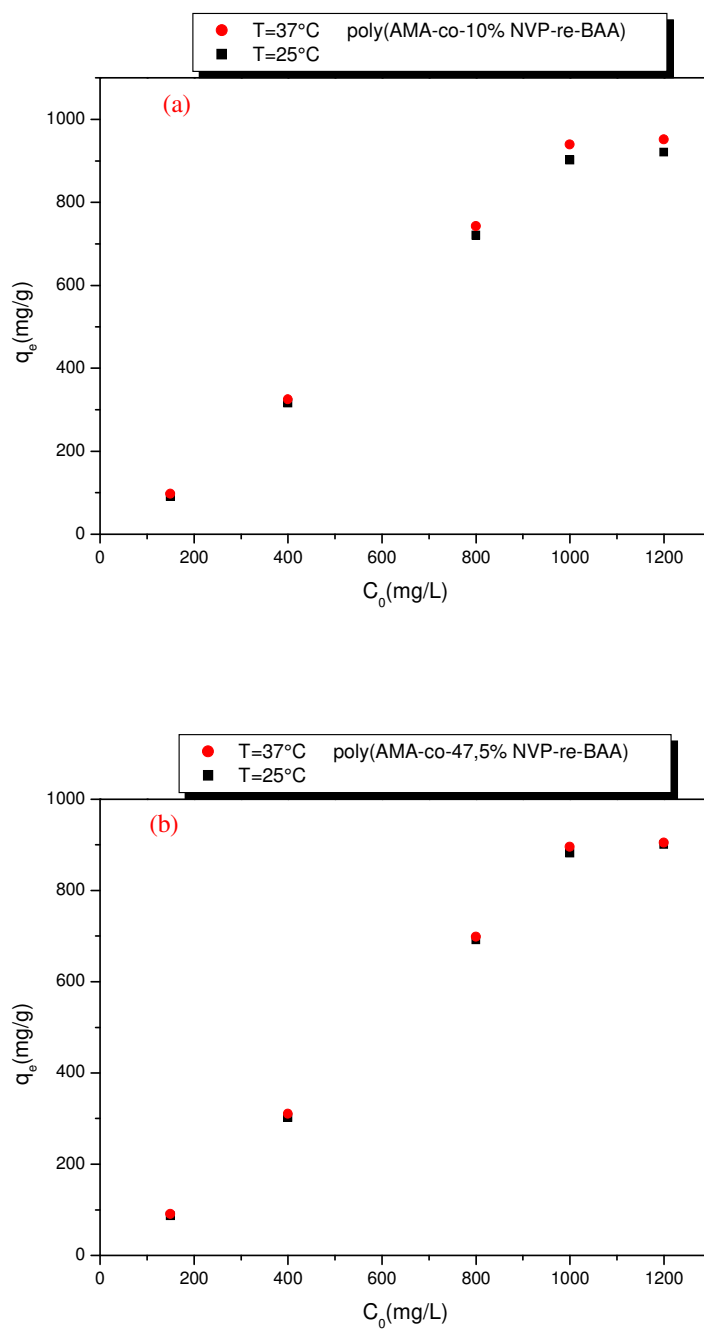


Figure IV.8: Variations des capacités de sorption, en fonction de la température, du colorant bleu de trisacrylamide par le poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentration initiales, $T = 25^{\circ}\text{C}$ et 37°C .

Nous avons également étudié les variations de la capacité de sorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant bleu de trisacrylamide. Les résultats sont donnés dans la figure **IV.9**



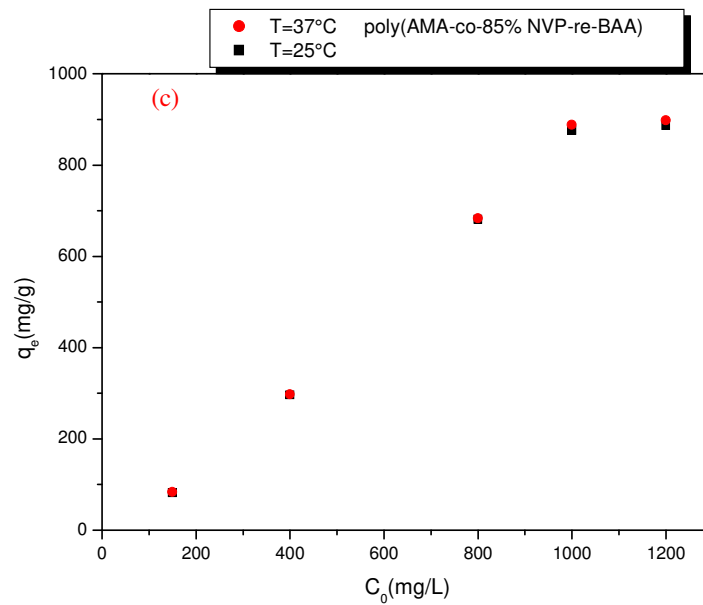


Figure IV.9 : Variations des capacités de sorption à l'équilibre en fonction des concentrations initiales du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à $T=37^\circ\text{C}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

- (a) poly (AMA-co-10% NVP-re-BAA)
- (b) poly (AMA-co-47,5NVP-re-BAA)
- (c) poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA)

Les tableaux IV.3 et IV.4 donnent les valeurs des capacités de sorption, à l'équilibre, du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (10 ; 47,5 et 85% NVP) dans l'eau distillée, à 25°C et 37°C et à $\text{pH}=6,8$.

Tableau IV.3 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 et T=25°C

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T	q _e (mg/g)
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	91,050
		400		316,550
		800		721,020
		1000		902,220
		1200		920,965
	47,5	150		86,820
		400		302,150
		800		692,120
		1000		882,200
		1200		898,624
	85	150		81,820
		400		296,280
		800		681,550
		1000		876,020
		1200		886,289

Tableau IV.4 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 et T=37°C

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T	q _e (mg/g)
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	97,180
		400		325,110
		800		742,880
		1000		939,840
		1200		951,557
	47,5	150		88,810
		400		305,280
		800		693,920
		1000		887,520
		1200		904,518
	85	150		83,620
		400		297,660
		800		683,290
		1000		888,620
		1200		900,624

Les capacités de sorption du colorant bleu de trisacrylamide sont résumées dans le tableau récapitulatif **IV.5**.

Tableau IV.5 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 et à T=25°C ; T=37°C.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T	q _e (mg/g)
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	91,050
		400		316,550
		800		721,020
		1000		902,220
		1200		920,965
	47,5	150		86,820
		400		302,150
		800		692,120
		1000		882,200
		1200		898,624
	85	150		81,820
		400		296,280
		800		681,550
		1000		876,020
		1200		886,289
	10	150	37	97,180
		400		325,110
		800		742,880
		1000		939,840
		1200		951,557
	47,5	150		88,810
		400		305,280
		800		693,920
		1000		887,520
		1200		904,518
	85	150		83,620
		400		297,660
		800		683,290
		1000		888,620
		1200		900,624

IV.3-Cinétique de sorption du colorant bleu de trisacrylamide

L'étude de la sorption des colorants, bleu de trisacrylamide, par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), nous a également amenés à nous intéresser à la cinétique de sorption en nous référant aux modèles cinétiques qui ont été déjà établis par les auteurs (Oladipo et al. **2015**) . En effet, ces derniers ont déjà montré que la sorption de la majorité des

colorants obéit, soit à une cinétique de pseudo-ordre2, soit à une cinétique de diffusion intra-particulaire.

Notre objectif consiste donc à vérifier si la cinétique de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) obéit bien à l'un des modèles établis.

IV.3.1-Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption du colorant bleu de triacrylamide

Nous avons étudié la cinétique de sorption de pseudo-ordre2 du bleu trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), ce qui nous a permis de déterminer les valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo- second ordre (k_{2p}), selon l'équation IV.3 (page 54) (voir figures IV.10- IV.15).

Les figures IV.10 à IV.15 indiquent les tracés des courbes de cinétique de sorption du colorant à 25°C et 37°C et à pH neutre.

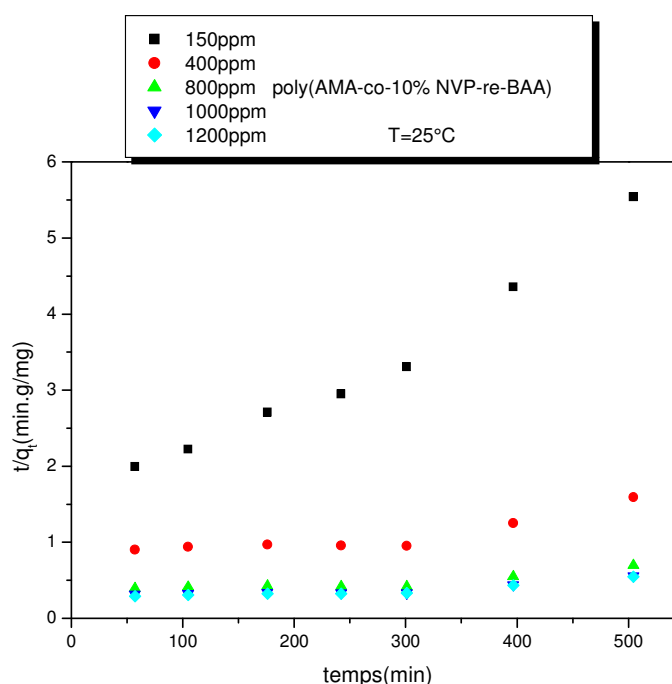


Figure IV.10 : Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par le poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$

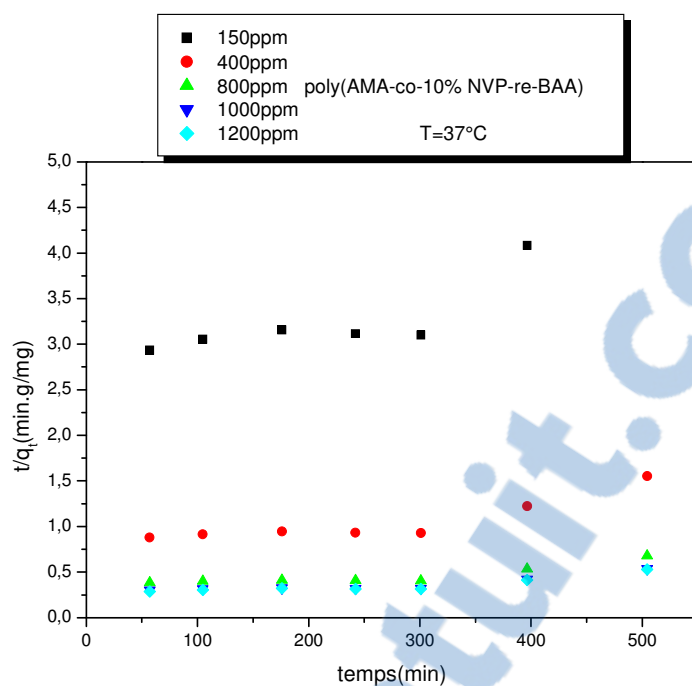


Figure IV.11 : Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$

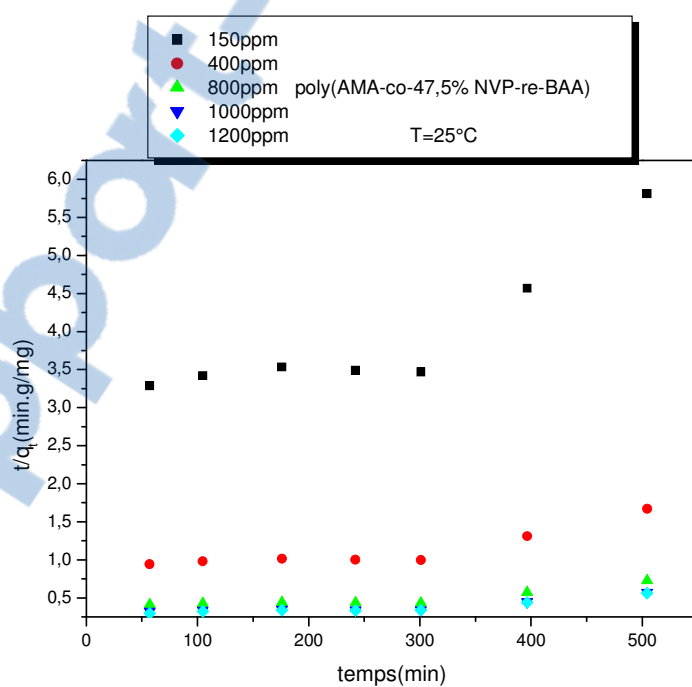


Figure IV.12: Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T= 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$

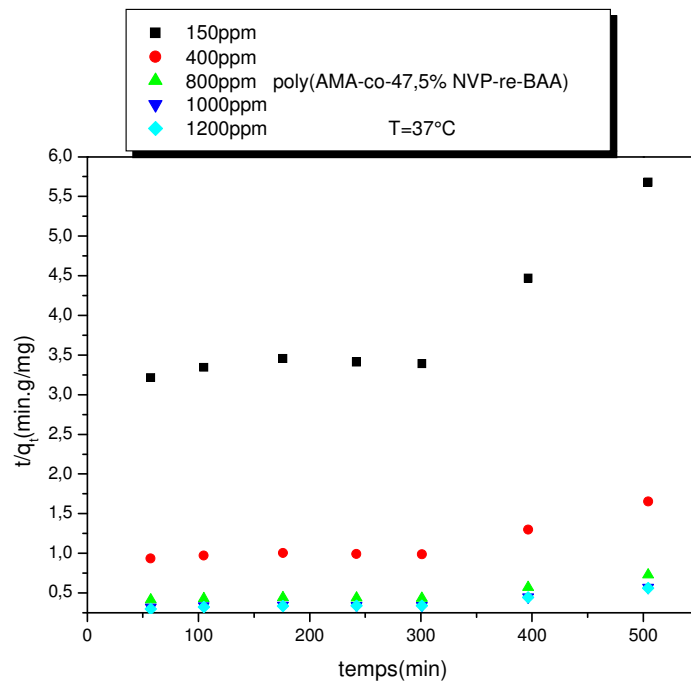


Figure IV.13: Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 37^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$

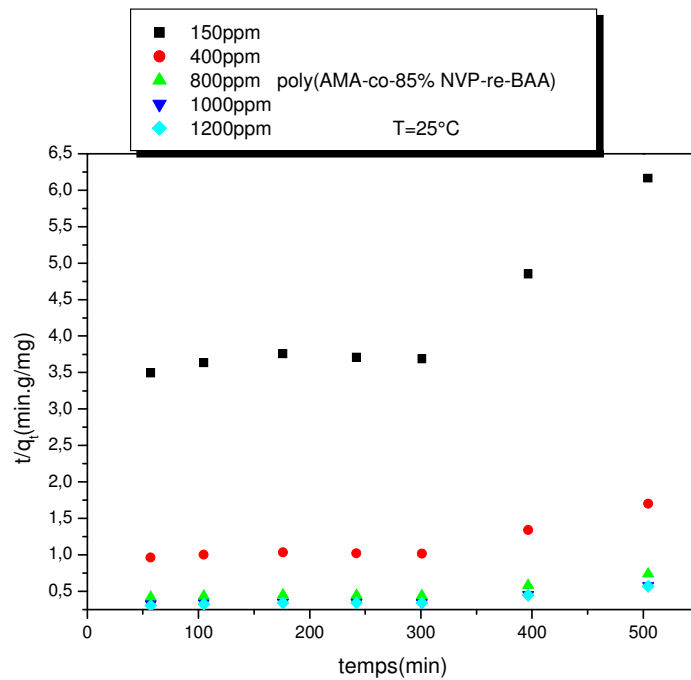


Figure IV.14 : Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

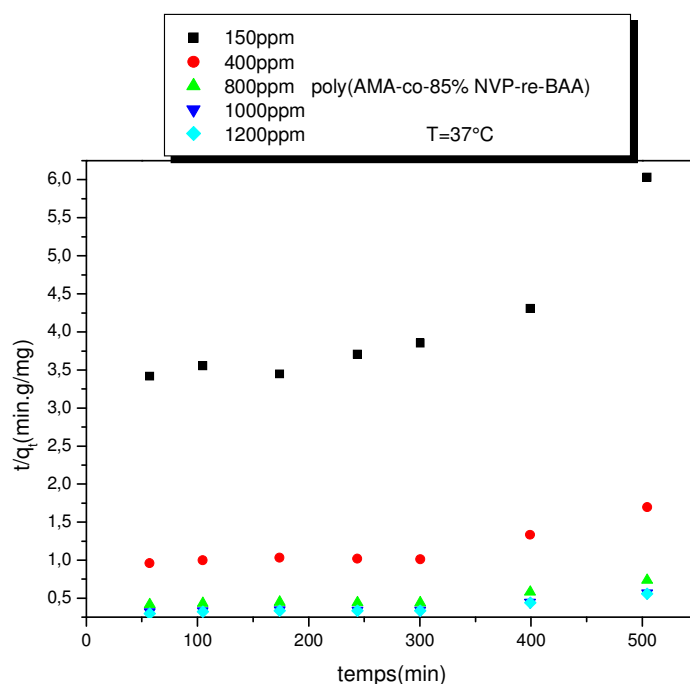


Figure IV.15: Tracés des courbes de cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ;
 $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

L'examen des tracés des courbes montre que la linéarité de celles-ci n'est plus respectée pour une concentration initiale en colorant égale à 150ppm. Ce résultat montre que la sorption du colorant semble ne pas obéir totalement à une cinétique de pseudo ordre2 lorsque la concentration initiale en colorant est faible.

Nous avons également déterminé les valeurs des coefficients de corrélation, des constantes de vitesse ($k_{2,p}$) ainsi que celles des capacités de sorption expérimentales du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA). Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux **IV.6** et **IV.7**.

Tableau IV.6: Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre du bleu trisacrylamide et des coefficients de corrélation à pH=6,8 et à température de 25°C.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T °C	K _{2,p} g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	q _{e, exp} mg/g	q _{cal} mg/g	R ²
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	0,00583	91,050	129,870	0,918
		400		0,00194	316,550	714,280	0,872
		800		0,00197	721,021	1639,340	0,874
		1000		523,28	902,221	03,900	0,872
		1200		0,00226	920,960	1923,070	0,910
	47,5	150		0,00191	86,820	195,700	0,871
		400		0,00194	302,150	680,270	0,876
		800		0,00188	692,120	1562,500	0,876
		1000		0,00193	882,200	2000	0,862
		1200		0,00218	898,624	1886,790	0,903
	85	150		0,00193	81,820	184,840	0,882
		400		0,00194	296,280	666,660	0,872
		800		0,00197	681,550	1538,460	0,876
		1000		0,00192	876,020	2000	0,882
		1200		0,00221	886,289	1886,790	0,902

Tableau IV.7 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre de bleu trisacrylamide et des coefficients de corrélation à pH neutre à température 37°C.

Hydrogels	NVP %mol	C ₀ mg/L	T °C	K _{2,p} g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	q _{e, exp} mg/g	q _{cal} mg/g	R ²
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	0,00241	97,180	218,810	0,876
		400		0,00142	325,110	735,290	0,877
		800		0,00190	742,880	1694,910	0,876
		1000		0,00193	939,840	2127,650	0,876
		1200		0,00209	951,557	2083,330	0,889
	47,5	150		0,00172	88,750	204,080	0,876
		400		0,00196	305,280	689,650	0,880
		800		0,00200	693,920	1562,510	0,871
		1000		0,00201	887,520	2000	0,874
		1200		0,00190	904,518	1886,800	0,910
	85	150		0,00184	83,620	198,010	0,910
		400		0,00345	297,660	675,670	0,875
		800		0,00912	683,690	1562,500	0,879
		1000		0,00196	888,620	2040,810	0,891
		1200		0,00217	900.624	1923,030	0,912

Les tableaux IV.6 et IV.7 indiquent les résultats suivants :

- les valeurs des coefficients de corrélation des cinétiques de pseudo second ordre varient de 0.871 à 0.918.

- nous observons un manque de cohérence dans les valeurs des constantes de vitesse.
- les valeurs calculées des capacités de sorption à l'équilibre sont totalement différentes de celles qui ont été déterminées expérimentalement.
- ces résultats nous amènent donc à conclure que la sorption de bleu de trisacrylamide ne suit probablement pas le modèle cinétique de pseudo- ordre 2, notamment pour les faibles concentrations initiales en colorant.

IV.3.2- Application du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire à la sorption du colorant bleu de trisacrylamide

En nous référant aux travaux antérieurs (Weber et Morris. **1963**) concernant la cinétique de sorption des colorants et compte tenu du fait que la sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly(AMA-co-NVP-re-BAA) semble ne pas obéir totalement à une cinétique de pseudo-ordre 2, nous avons été amenés à vérifier si, par contre, cette sorption obéirait au modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

Dans ce contexte, (Allen et al. **1989**) ont montré que, lorsque la sorption du colorant bleu trisacrylamide n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif, la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau a lieu de manière à ce que la quantité de soluté sorbée varie en fonction de la racine carrée du temps.

Les résultats concernant la cinétique de sorption par diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à pH neutre, sont exprimés par les figures **IV.16-IV.21**.

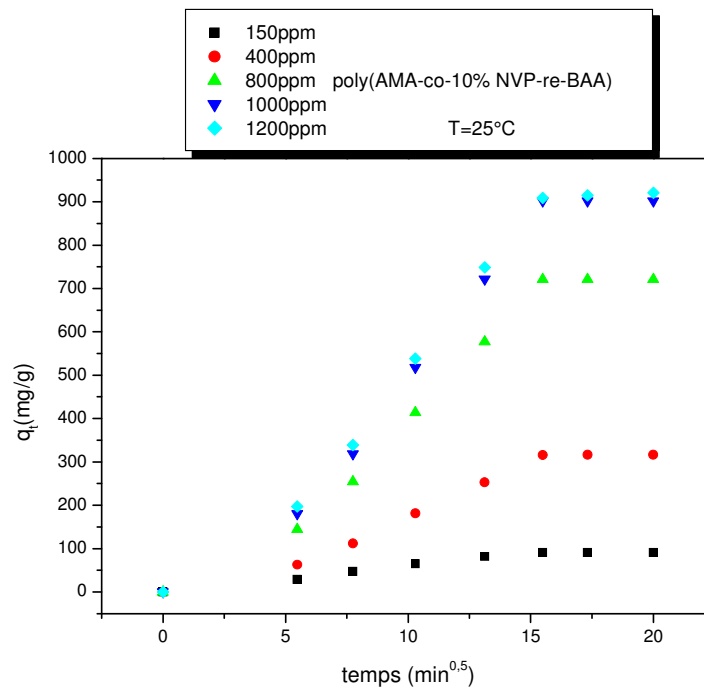


Figure IV.16 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA), à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.

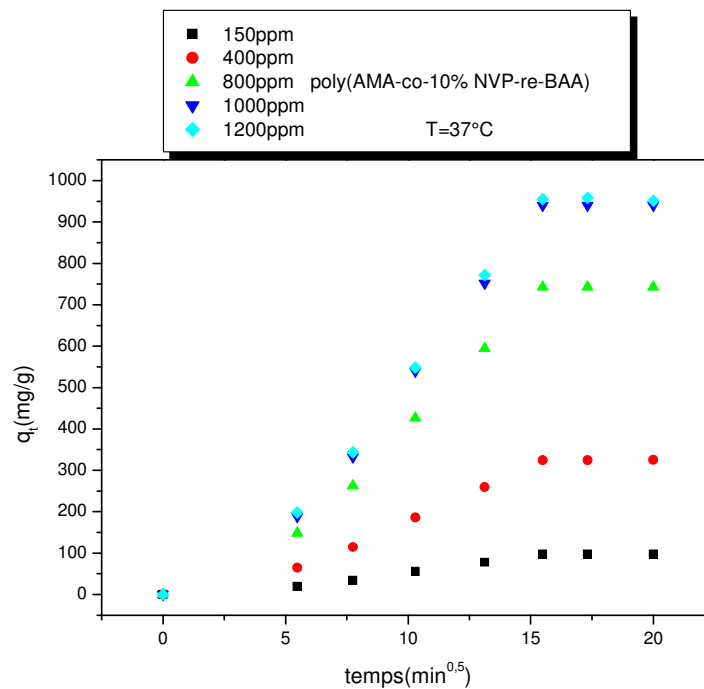


Figure IV.17 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA), à $T=37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.

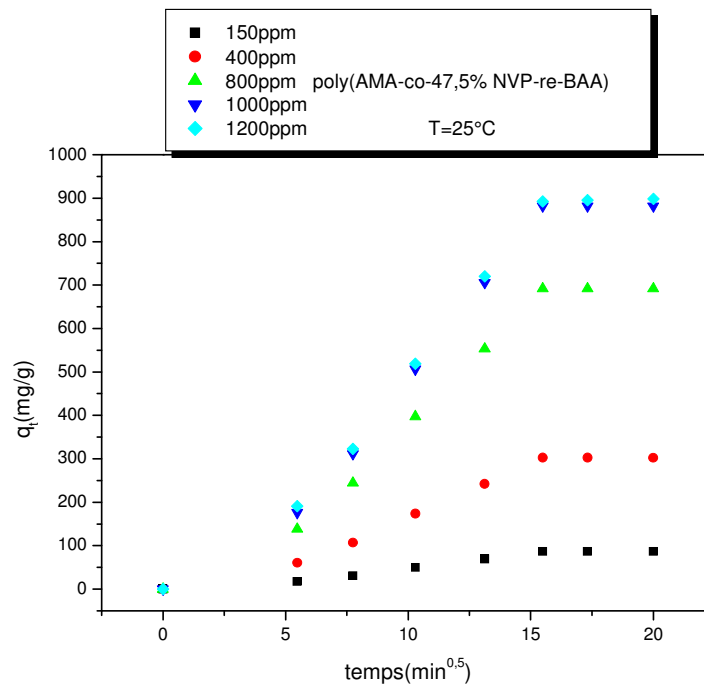


Figure IV.18 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA), à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.

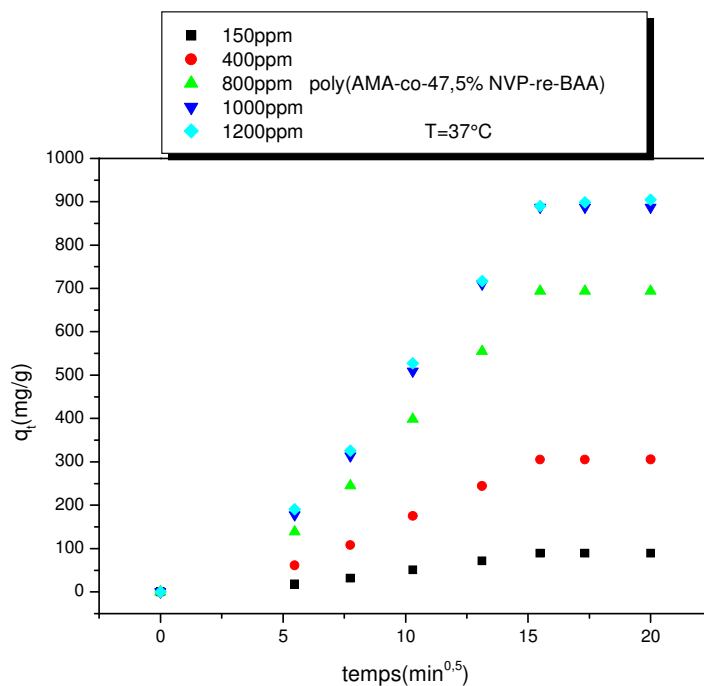


Figure VI.19 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA), à $T=37^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.

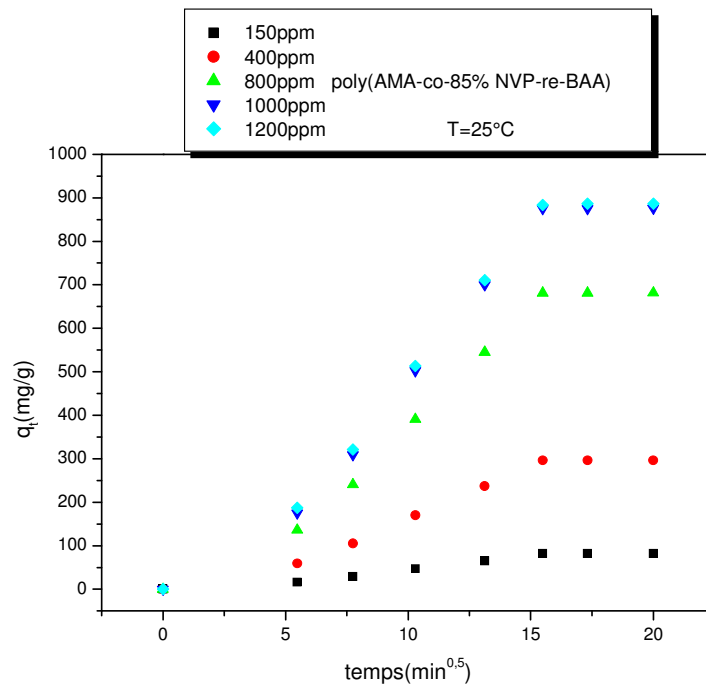


Figure IV.20: Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA), à $T=25^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.

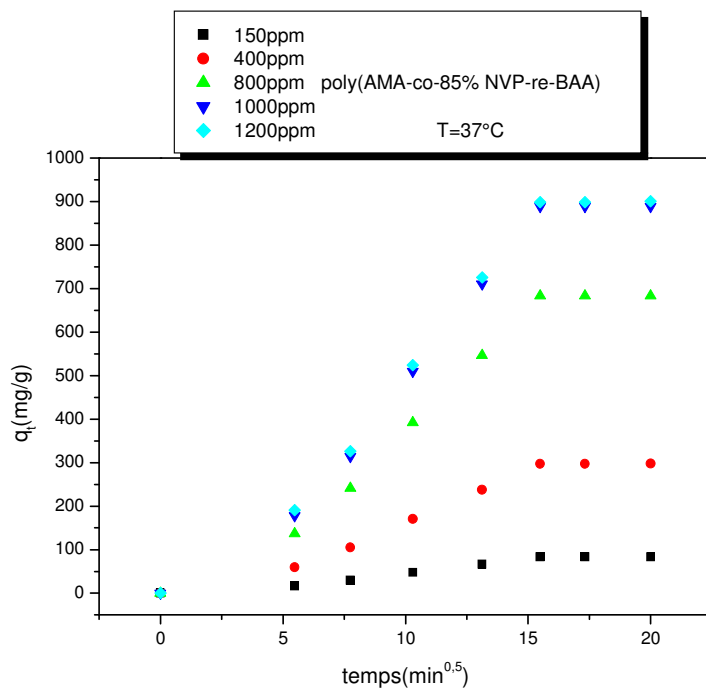


Figure IV.21 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire du colorant bleu de trisacrylamide par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA), à $T=37^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.

L'examen des tracés des courbes montre que, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de la cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide, celle-ci semble obéir au modèle cinétique de diffusion intra-particulaire. En effet, nous observons une linéarité des tracés des courbes quelle que soit la valeur de la concentration initiale du colorant.

A partir des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire, nous avons déterminé les valeurs des constantes cinétiques de diffusion. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux **IV.8** et **IV.9**.

Tableau IV.8 : Valeurs des constantes cinétiques de diffusion intra-particulaire de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,8$.

Hydrogels	NVP	C_0 mg/L	T $^{\circ}\text{C}$	K_d	R^2
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	5,060	0,970
		400		18,450	0,980
		800		42,030	0,975
		1000		52,600	0,982
		1200		53,060	0,977
	47,5	150		4,880	0,986
		400		17,620	0,979
		800		40,350	0,978
		1000		51,430	0,974
		1200		51,990	0,977
	85	150		4,760	0,976
		400		17,270	0,975
		800		39,730	0,977
		1000		51,050	0,976
		1200		51,350	0,977

Tableau IV.9 : Valeurs des constantes cinétiques de diffusion intra-particulaire de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à T=37°C et pH=6,8.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T °C	K _d	R ²
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	5,660	0,979
		400		18,920	0,984
		800		43,310	0,978
		1000		54,760	0,975
		1200		55,490	0,981
	47,5	150		5,170	0,981
		400		17,790	0,975
		800		40,450	0,972
		1000		51,740	0,970
		1200		52,100	0,978
	85	150		4,870	0,976
		400		17,720	0,975
		800		51	0,979
		1000		51,220	0,972
		1200		51,550	0,980

D'après les résultats trouvés, nous constatons que ce modèle est en bon accord avec la cinétique du colorant tel que le bleu de trisacrylamide étudié avec les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à température de 25°C et 37°C, ceci est dû aux valeurs des coefficients de corrélation qui sont entre 0,970 et 0,986. La diffusion des colorants dans les hydrogels est liée à leurs porosités internes (Garrido-Herrera. 2006).

IV.4 -Isothermes de sorption du bleu de trisacrylamide X-GRL 300%

En nous inspirant de travaux antérieurs (Ayari et al.2004), nous nous sommes, également, intéressés à l'étude de deux modèles d'isothermes de sorption : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

IV.4.1- Isotherme de sorption de Langmuir du colorant bleu de trisacrylamide

Nous avons étudié l'isotherme de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à T=25°C et T=37°C, en adoptant le modèle de Langmuir. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures IV.22 et IV.23.

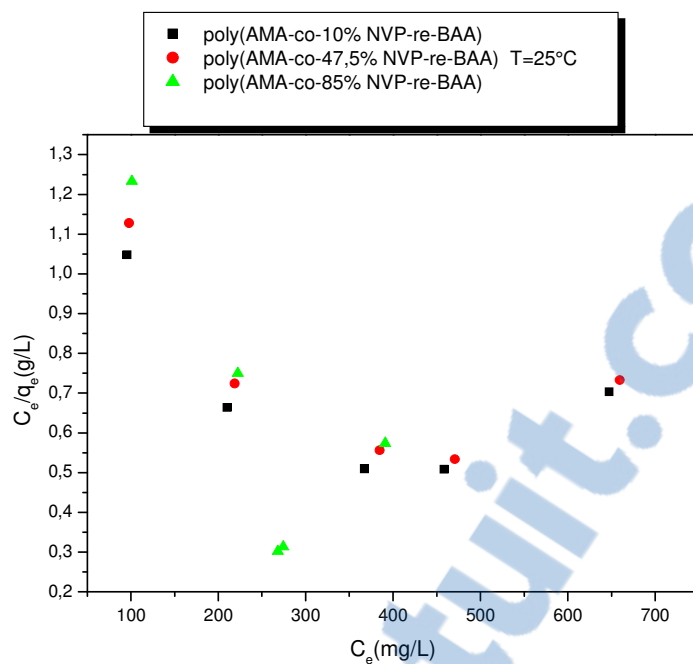


Figure IV.22 : Isothermes de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogel de poly (AMA- co-NVP-re-BAA), à $T=25^{\circ}\text{C}$, selon le modèle de Langmuir.

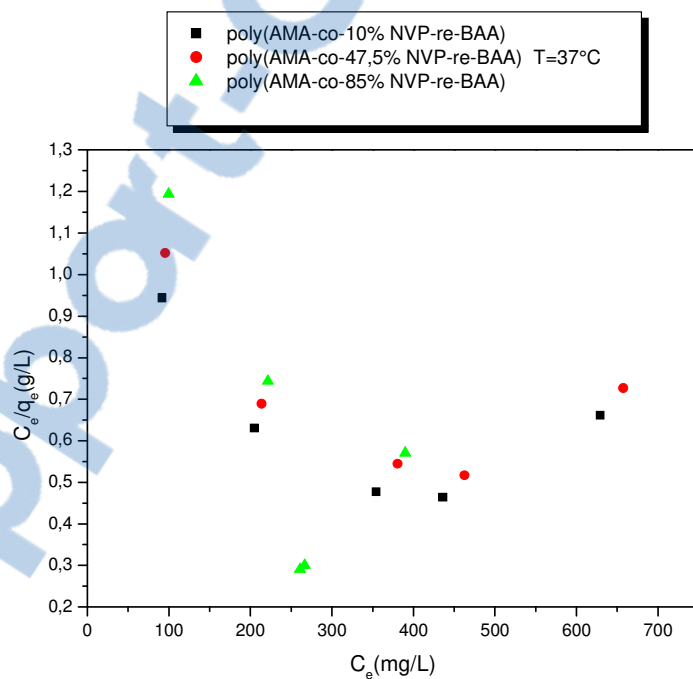


Figure IV.23 : Isothermes de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA- co-NVP-re-BAA), à $T=37^{\circ}\text{C}$, selon le modèle de Langmuir.

Nous constatons dans ce cas un manque de linéarité des courbes obtenues ce qui montre que la sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) n'obéit pas au modèle de sorption de Langmuir.

Nous avons déterminé les valeurs des paramètres de ce modèle qui sont reportées dans le tableau **IV.10**.

Tableau IV.10 : Valeurs des paramètres des isothermes de sorption de Langmuir du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $T=37^{\circ}\text{C}$ et à $\text{pH}=6,8$.

Hydrogels	NVP%	T($^{\circ}\text{C}$)	K_L (L/g)	q_m (mg/g)	R^2
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	25	-6,600	-0,170	0,560
		37	-6,140	-0,200	0,540
	47,5	25	-7,280	-0,140	0,610
		37	-1818,180	-0.0006	0,560
	85	25	-0,0015	-500	0,710
		37	-0.0016	-500	0,670

L'examen du tableau **IV.10** nous permet de formuler les remarques suivantes :

- les valeurs des coefficients de corrélation sont faibles et varient de 0,560 à 0,710.
- nous observons des valeurs négatives des capacités de sorption maximales et des constantes d'adsorption de Langmuir. Ces valeurs qui sont incohérentes sont totalement différentes par rapport aux résultats trouvés dans la littérature (zkahraman et al. **2011**).

Ces résultats montrent bien que la sorption du colorant bleu de trisacrylamide ne suit pas le modèle de d'isotherme de sorption de Langmuir.

IV.4.2- Isotherme de sorption de Freundlich du colorant bleu de trisacrylamide

Compte tenu du résultat obtenu avec le modèle de Langmuir, nous avons alors appliqué les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à la sorption du colorant de bleu de trisacrylamide en nous reportant au modèle d'isotherme de sorption de Freundlich.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures **IV.24** et **IV.25**.

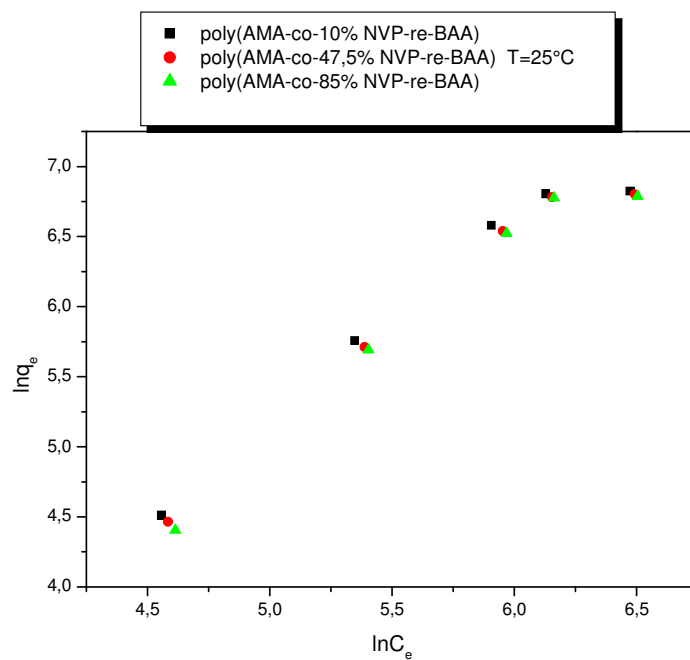


Figure IV.24 : Isothermes de sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à $T=25^{\circ}\text{C}$, selon le modèle de Freundlich.

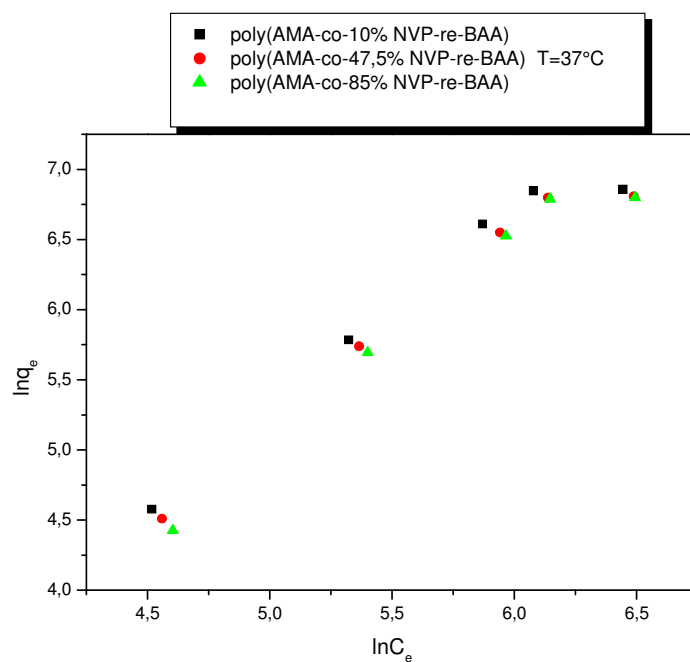


Figure IV.25 : Isothermes de sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à $T=37^{\circ}\text{C}$, selon le modèle de Freundlich.

Nous observons, contrairement au modèle de Langmuir, une linéarité des courbes de sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA).

Ces résultats montrent donc que la sorption du bleu de trisacrylamide suit bien le modèle de Freundlich.

Les valeurs des paramètres des isothermes de sorption selon le modèle de Freundlich sont reportées dans le tableau **IV.11**.

Tableau IV.11 : Valeurs des paramètres du modèle de sorption de Freundlich du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $T=37^{\circ}\text{C}$ et à $\text{pH}=6,8$.

Hydrogel	NVP % mole	T°C	K_F	n	R^2
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	25	12,21	0,780	0,980
		37	14,11	0,786	0,977
	47,5	25	10,25	0,765	0,981
		37	10,88	0,785	0,980
	85	25	08,20	0,744	0,982
		37	08,88	0,745	0,981

L'examen des valeurs des paramètres de sorption nous amènent à faire les constatations suivantes :

- les valeurs des coefficients de corrélation de l'isotherme de sorption de Freundlich sont largement supérieures à celles observées avec le modèle de Langmuir et varient de 0,977 à 0,982.
- les valeurs des constantes de Freundlich et des facteurs d'hétérogénéité sont tout-à-fait cohérentes par rapport à celles que nous observons avec le modèle de Langmuir. Celles-ci sont inversement proportionnelles aux taux de NVP et augmentent avec la température.

Tous ces résultats montrent bien que la sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) est en bon accord avec le modèle de sorption de Freundlich.

IV.5 -Etude thermodynamique de la sorption du bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

En considérant les travaux réalisés par certains auteurs (Aarfane et al.2014) , nous nous sommes également intéressés à l'étude thermodynamique relative à la sorption du bleu de

trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), en nous basant sur le calcul de l'enthalpie libre ΔG^0 de sorption .

Les valeurs des enthalpies libres ΔG^0 de sorption du colorant bleu de trisacrylamide par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales en colorant, à 25°C et 37°C, sont reportées dans les tableaux **IV.12** et **IV.13**.

Tableau IV.12 : Valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG^0 de sorption du colorant bleu de trisacrylamide à $T=25^\circ\text{C}$.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T°C	ΔG^0 J/mol
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	114,855
		400		-1015,965
		800		-1670,842
		1000		-1676,256
		1200		-873,021
	47,5	150		297,800
		400		-800,742
		800		-1454,974
		1000		-1556,604
		1200		-771,580
	85	150		519,547
		400		-712,550
		800		-1376,332
		1000		-1519,743
		1200		-701,208

Tableau IV.13 : Valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG^0 de sorption du colorant bleu de trisacrylamide à $T=37^\circ\text{C}$.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T°C	ΔG^0 J/mol
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	-149,829
		400		-1189,451
		800		-1908,556
		1000		-1979,122
		1200		-1066,695
	47,5	150		130,172
		400		-959,561
		800		-1566,243
		1000		-1702,052
		1200		-822,896
	85	150		456,644
		400		-762,842
		800		-1445,216
		1000		-1659,156
		1200		-790,892

D'après les tableaux **IV.12** et **IV.13** nous observons les résultats suivants :

- la valeur absolue de ΔG° augmente avec le taux de NVP quelle que soit la concentration initiale de colorant utilisée.
- lorsque la concentration initiale en colorant est égale à 150mg/L les valeurs de ΔG° sont positives sauf à 37°C où la valeur de ΔG° devient négative lorsque le taux de NVP est égal à 10%.
- lorsque la concentration initiale de colorant est supérieure à 150mg/L les valeurs de ΔG° sont toutes négatives, ce qui montre que pour ces valeurs de concentration initiale la sorption est spontanée. Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été déjà observés lors de travaux antérieurs (Hong et al .**2009**).

IV.6-Conclusion

L'étude de la capacité de sorption du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de

poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à différentes concentrations initiales, à 25°C et 37°C et à pH neutre nous a donné les résultats suivants :

- la capacité de sorption augmente de façon inversement proportionnelle avec le taux de NVP.
- quelle que soit la température, la capacité de sorption augmente avec la concentration initiale du colorant et prend une valeur maximale lorsque celle-ci atteint la valeur de 1000mg/L.
- la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec la température.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux que nous avons observé lors de l'étude des propriétés de gonflement.

L'étude de la cinétique de sorption du colorant bleu de trisacrylamide montre que celle-ci ne suit pas le modèle cinétique de pseudo- ordre 2, notamment pour les faibles concentrations initiales en colorant.

Ce résultat nous a amenés à vérifier si la sorption du colorant n'obéit pas plutôt au modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

L'étude de la cinétique de sorption du colorant selon le modèle cinétique de sorption par diffusion intra-particulaire montre que celle-ci obéit bien à ce modèle.

Enfin l'étude des isothermes de sorption, notamment ceux de Langmuir et de Freundlich, montre que la sorption du colorant bleu de trisacrylamide est en accord avec le modèle de sorption de Freundlich.

CHAPITRE V

**APPLICATION DES
HYDROGELS DE
POLY (AMA-co-NVP-re-BAA)
A LA RETENTION DU
PLOMB (II) ET DU
CADMIUM(II).**

L'intérêt suscité par l'utilisation des super-absorbants, en l'occurrence les hydrogels dans le domaine environnemental, nous a amenés également à étudier une de leurs applications potentielles concernant la rétention et l'élimination des polluants à base de métaux toxiques (Dong et al. 2018). Dans ce contexte, nous nous sommes, tout particulièrement, intéressés à l'application des hydrogels de poly(AMA-co-NVP-re-BAA) à la rétention du plomb (II) et du cadmium (II) en étudiant les capacités de sorption ainsi que les cinétiques.

Avant d'aborder notre propre étude, il nous a paru utile de faire quelques rappels bibliographiques relatifs à l'utilisation des super-absorbants, tels que les hydrogels dans la rétention et l'élimination des métaux lourds.

V.1-Quelques rappels bibliographiques sur l'élimination du plomb(II) et du cadmium (II)

Mwamulima et al. 2018 ont étudié l'élimination des ions plomb (Pb^{2+}) et cadmium (Cd^{2+}) par un nouveau nano-composite, en fixant le fer valent zéro (ZVI) sur des feuilles de bentonite. Les concentrations utilisées, en milieu aqueux, sont de 100mg/L et de 200mg/L pour chaque métal. Les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre q_e des métaux (Cd^{2+}) et (Pb^{2+}) sont reportées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre des métaux (Cd^{2+}) et (Pb^{2+}) à différentes concentrations.

(ZVI) bentonite	Cd^{2+}		Pb^{2+}	
	100mg/L	200mg/L	100mg/L	200mg/L
	q_e mg/g			
	8,946	10,728	9,600	19,970

Certains auteurs ont étudié l'influence du pH dans l'élimination de ces métaux lourds.

Zhang et al. 2010 ont montré que l'efficacité d'élimination des métaux, tels que Pb^{2+} et Cd^{2+} , augmente avec le pH. En effet, bien que les ions Pb^{2+} et Cd^{2+} soient en milieu acide, la présence des protons H^+ entraîne une diminution de leur rétention. Ces auteurs ont ainsi montré que le pH optimal pour l'élimination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} correspond au milieu aqueux neutre.

Soleymanzadeh et al. **2015** ; Kim et al. **2013** ont également montré qu'en milieu basique, la concentration des ions (OH^-) augmente en solution, ce qui a pour effet la précipitation des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} sous forme de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $\text{Pb}(\text{OH})_2$ empêchant ainsi la sorption des métaux.

Tang et al. **2017** ont étudié l'adsorption, sur charbon actif, des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} à faibles concentrations en solutions aqueuses. Leurs expériences ont été menées en utilisant, respectivement, le charbon issu des plantes *Typha angustifolia* (TC) et *Salix matsudana* (SC) après son activation par l'acide phosphorique. L'étude cinétique d'adsorption a été réalisée selon les modèles cinétiques d'adsorption de pseudo-ordre2 et de diffusion intra-particulaire (voir la figure V.1).

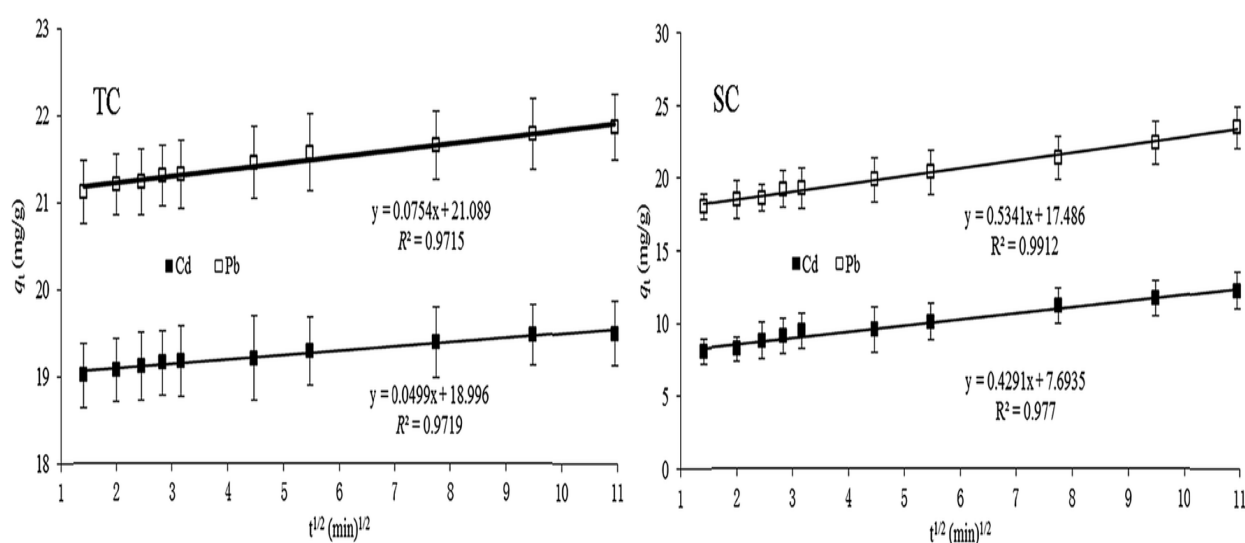
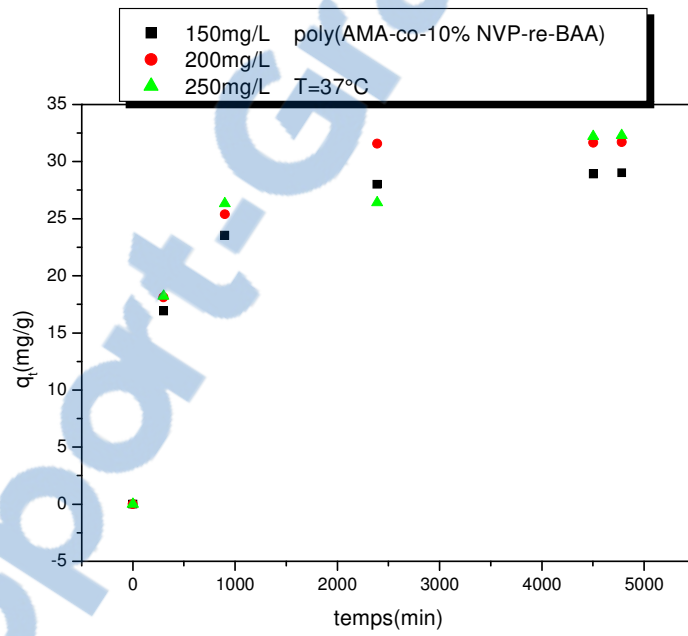
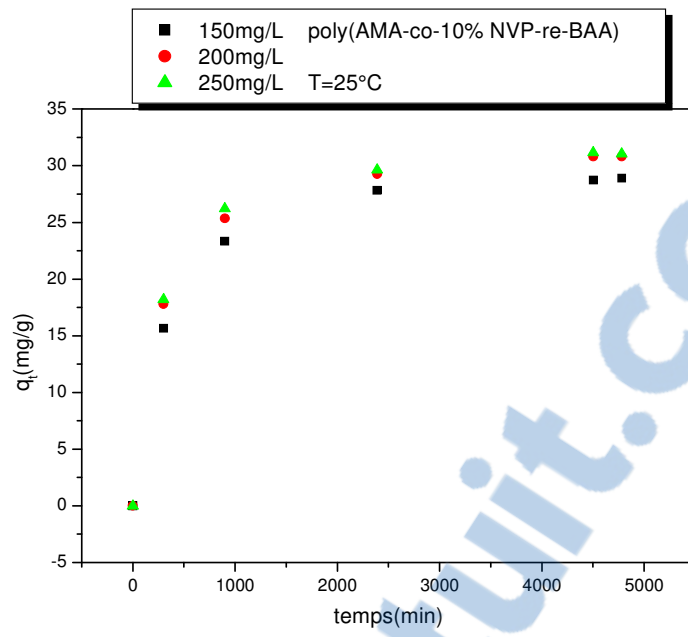
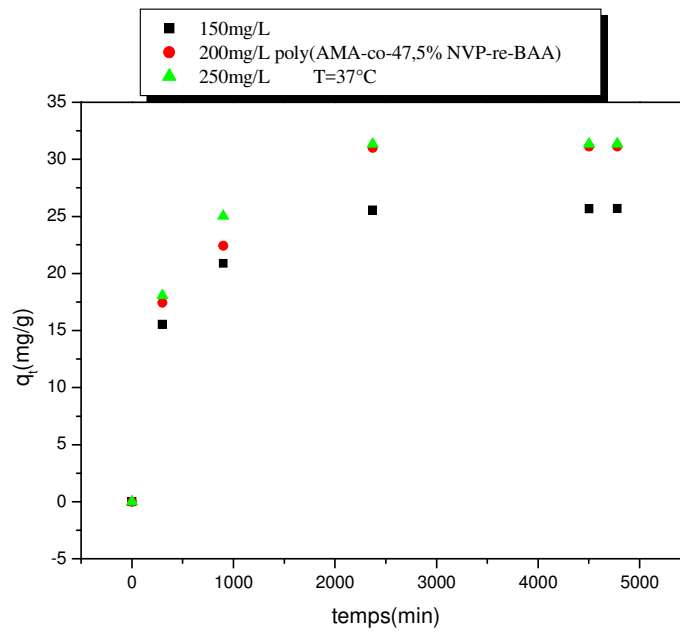
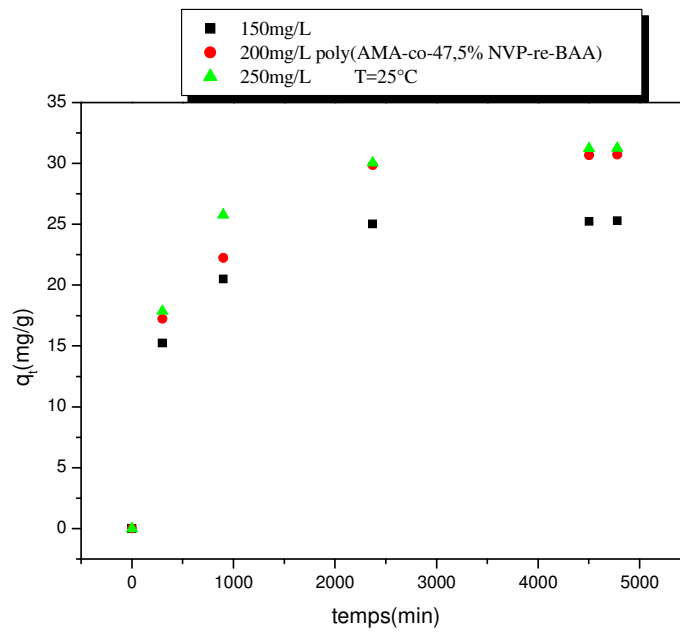


Figure V.1: Courbes de cinétique d'adsorption par diffusion intra-particulaire des métaux Cd^{2+} et Pb^{2+} sur charbon actif des plantes *Typha angustifolia* (TC) et *Salix matsudana* (SC). (Tang et al. **2017**)

V.2-Etude des capacités de sorption des métaux Pb^{2+} et Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

Nous avons déterminé les valeurs des capacités de sorption des métaux Pb^{2+} et Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales en métal, aux températures de 25°C et de 37°C et à pH neutre ($\text{pH}=6,8$). Les résultats obtenus sont illustrés par les figures V.2-V.3.





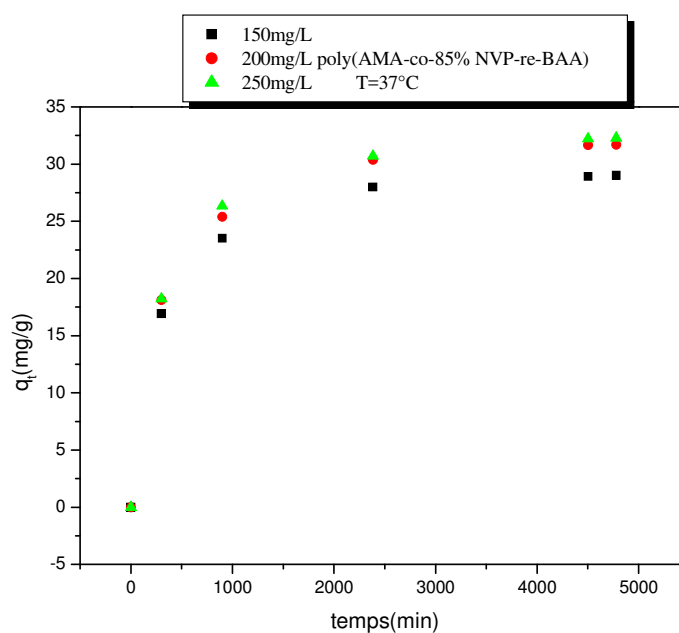
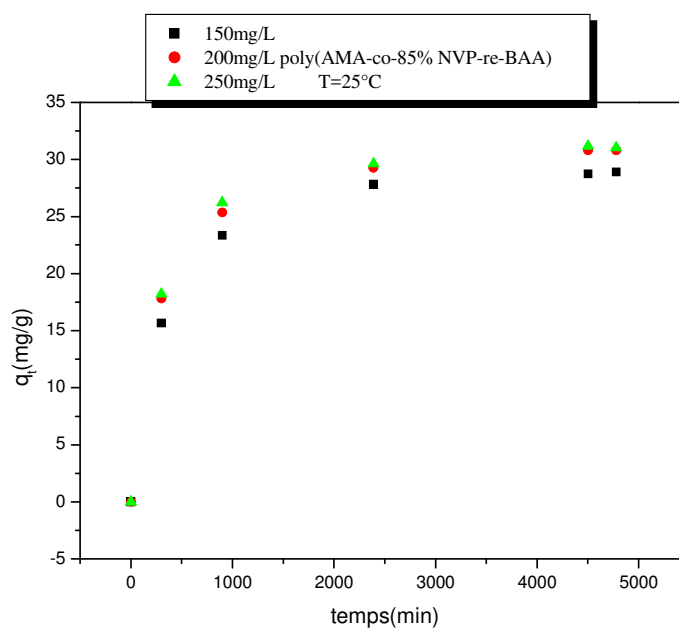
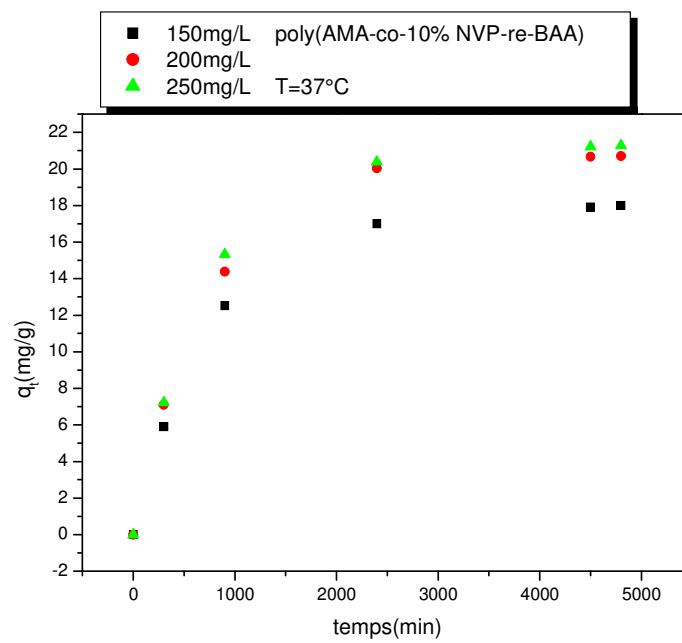
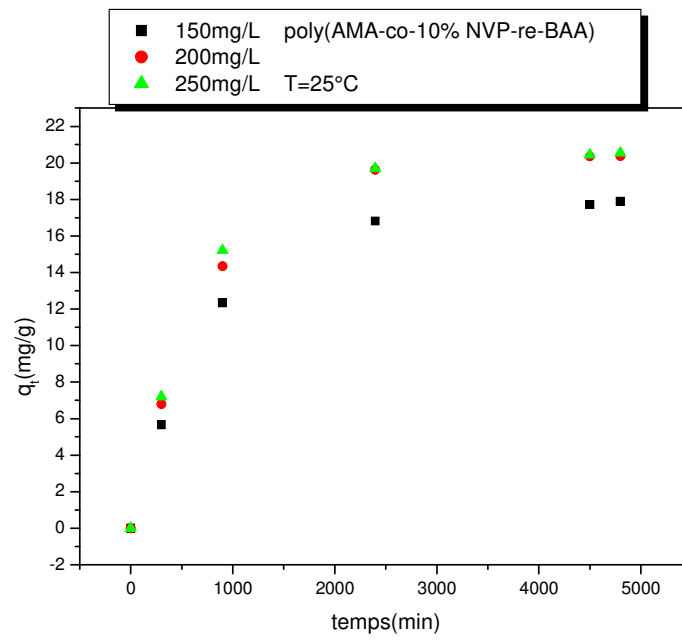
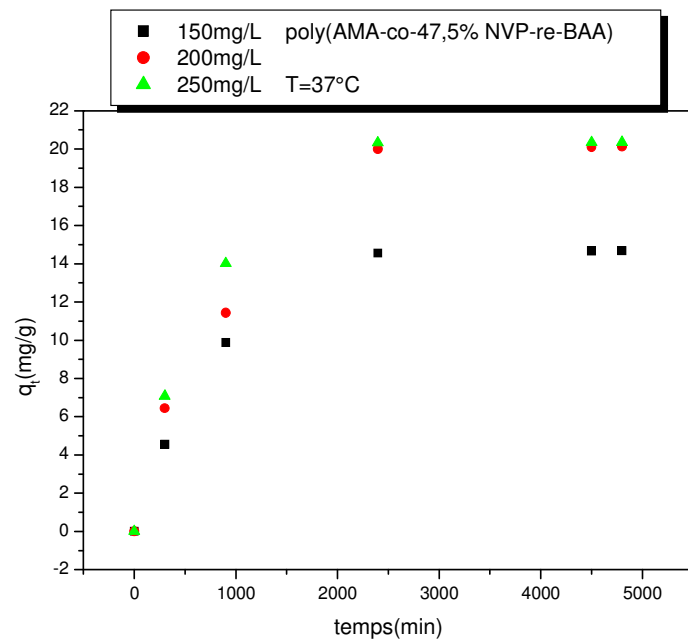
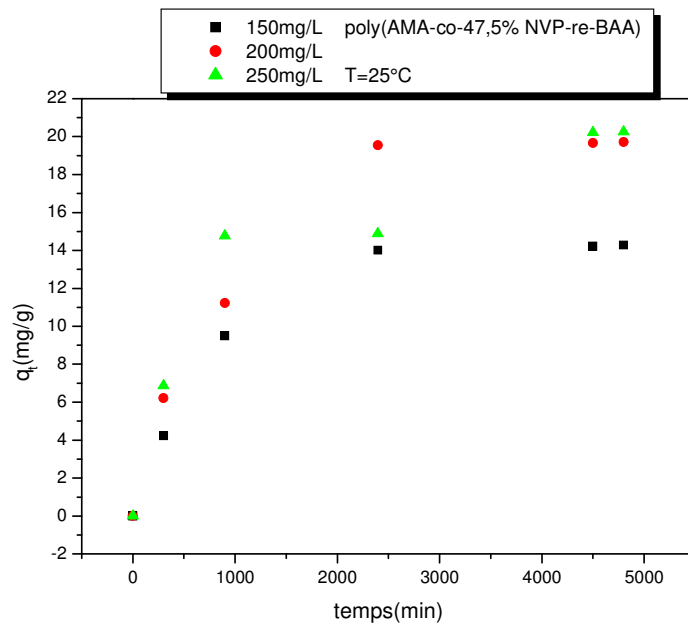


Figure V.2: Variations des capacités de sorption des ions Pb^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales en Pb^{2+} et à $T=25^{\circ}C$ et $T=37^{\circ}C$.







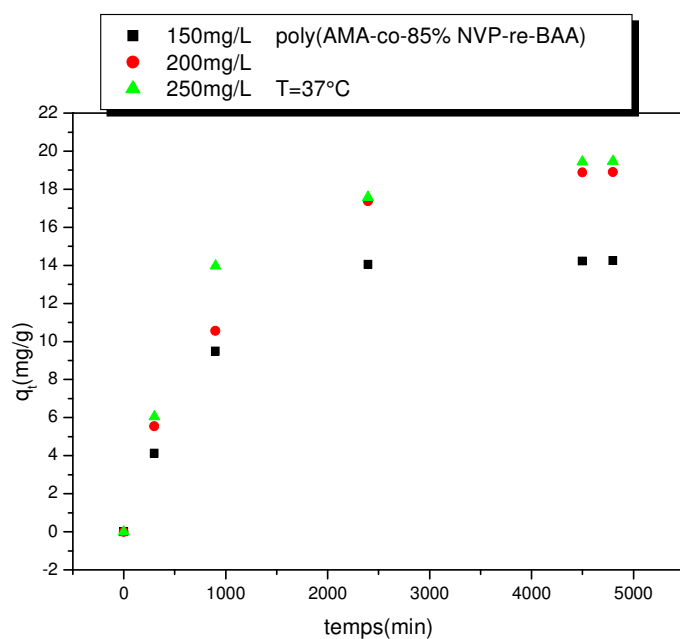
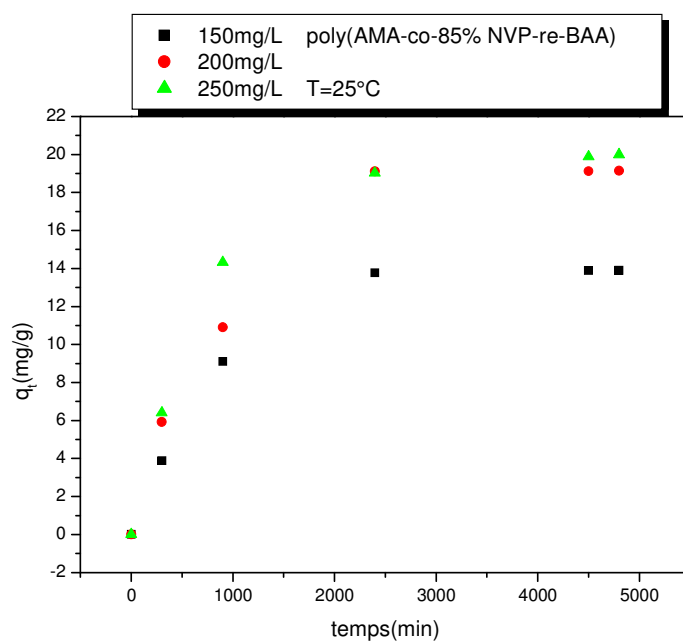


Figure V.3 : Variations des capacités de sorption des ions Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à différentes concentrations initiales en Cd^{2+} à $T=25^{\circ}C$ et $T=37^{\circ}C$.

L'examen des figures V.2 et V.3 nous permet de faire les remarques suivantes :

- les capacités de sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) aux températures de 25 et 37°C, augmentent pour atteindre des valeurs à l'équilibre correspondant à des « zones plateau ».

- b) les valeurs des capacités de sorption des ions Pb^{2+} , aux températures de 25°C et 37°C, sont supérieures à celles des ions Cd^{2+} . Ce résultat montre que la capacité de sorption est influencée par le rayon ionique du métal considéré. En effet, pour le même contre-ion anionique (SO_4^{2-}), l'ion Pb^{2+} dont le rayon ionique (1,2Å) est supérieur à celui de Cd^{2+} (0,97Å) est mieux retenu, car sa plus grande dimension lui permet d'être plus proche des sites d'interaction du réseau (atomes d'oxygène et d'azote). Ce résultat est en accord avec ceux observés dans la littérature (Zhu et Li.2015).
- c) quelle que soit la température, la capacité de sorption augmente avec le taux de NVP.
- d) le temps d'arrivée à l'équilibre de sorption, qui est de 2500 min (41h40min) est le même pour Pb^{2+} et Cd^{2+} .

A partir des courbes des figures V.2-V.3 nous avons déterminé les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre qui sont reportées dans les tableaux V.2 et V.3.

Tableau V.2 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre des ions Pb^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 ; T=25°C et 37°C.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T °C	q _e (mg/g)
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	24,89
		200		30,14
		250		30,99
	47,5	150		25,28
		200		30,71
		250		31,03
	85	150		28,89
		200		30,80
		250		31,25
	10	150	37	25,25
		200		30,47
		250		30,91
	47,5	150		25,68
		200		31,13
		250		31,35
	85	150		29,01
		200		31,07
		250		32,28

Tableau V.3 : Valeurs des capacités de sorption à l'équilibre des ions Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) dans l'eau distillée à pH=6,8 ; T=25°C et 37°C.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T °C	q _e (mg/g)
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	13,89
		200		19,14
		250		19,99
	47,5	150		14,28
		200		19,71
		250		20,25
	85	150		17,89
		200		20,36
		250		20,54
	10	150	37	14,25
		200		18,91
		250		19,47
	47,5	150		14,68
		200		20,13
		250		20,35
	85	150		18,00
		200		20,70
		250		21,28

Les tableaux V.2 et V.3 montrent que les capacités de sorption du cadmium(II) et du plomb(II) à l'équilibre augmentent avec les concentrations initiales de ces métaux.

Ces résultats montrent que le plomb(II) est mieux éliminé que le cadmium(II) pour un même contre-ion anionique.

V.3-Cinétique de sorption du plomb(II) et du cadmium(II)

Nous avons étudié la cinétique de sorption du plomb(II) et du cadmium (II) par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) en adoptant les modèles cinétiques de sorption de pseudo-ordre2 et de diffusion intra-particulaire afin de vérifier lequel des deux modèles décrit mieux le phénomène de sorption.

V.3.1-Application du modèle cinétique de pseudo-ordre2 à la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+}

Les tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre2 des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , à différentes concentrations initiales, aux températures de 25 et 37°C et à pH neutre, sont portés dans les figures V.4-V.9.

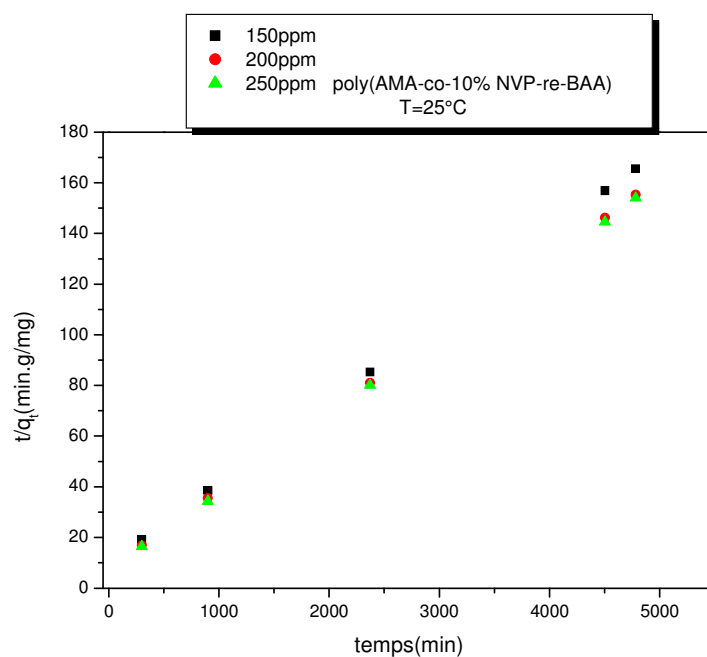


Figure V.4 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

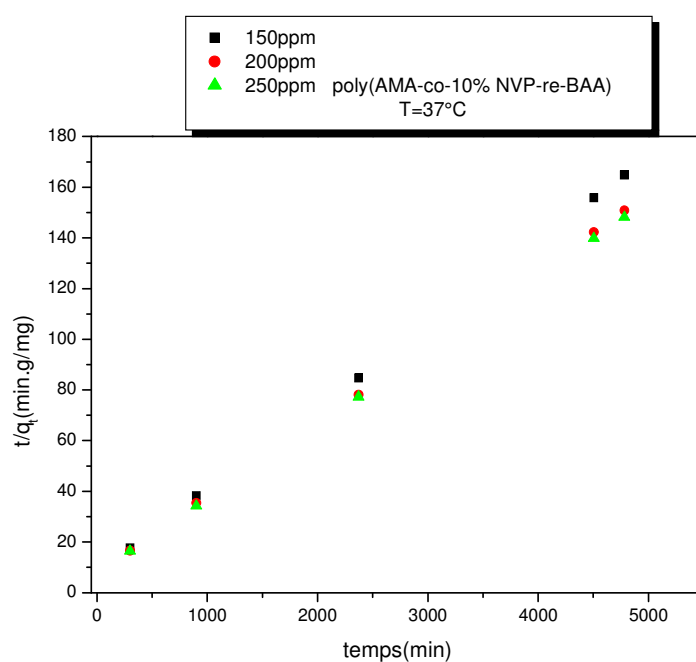


Figure V.5 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA); $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

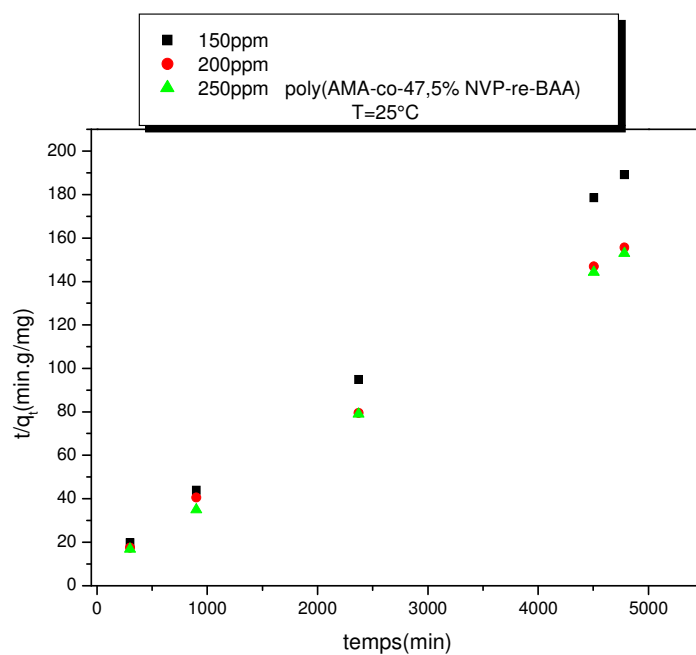


Figure V.6 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

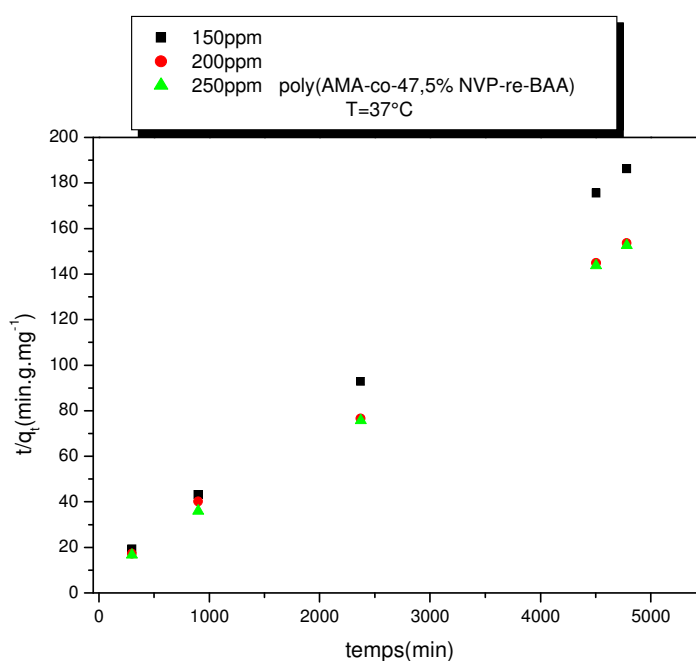


Figure V.7 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T = 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

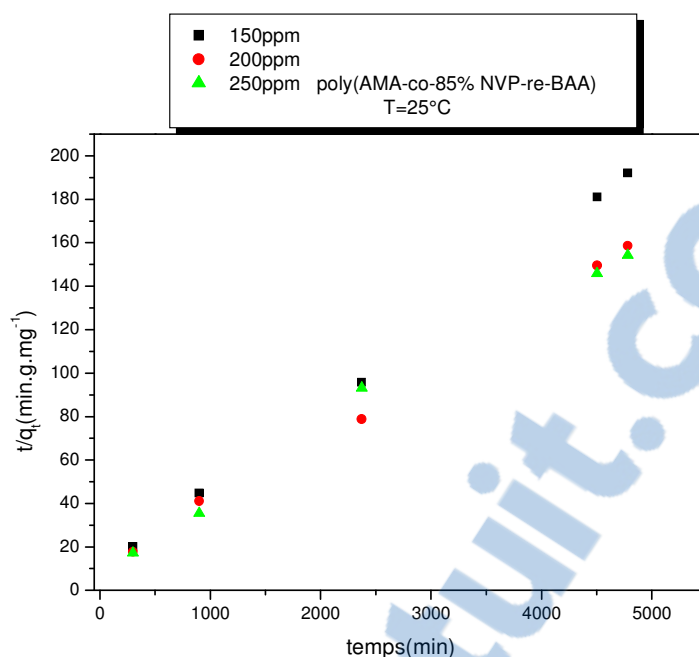


Figure V.8 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA); $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

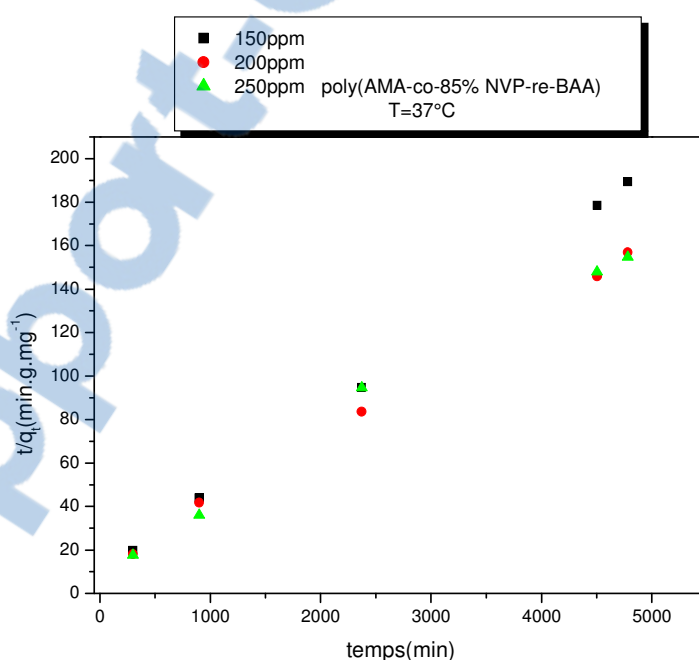


Figure V.9 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

L'examen des figures **V.4-V.9** montre que les tracés des courbes selon le modèle cinétique de pseudo-ordre2 sont linéaires.

Ces résultats impliquent que la sorption des ions Pb^{2+} suit bien le modèle cinétique de pseudo-ordre2.

Les tableaux **V.4** et **V.5** résument les valeurs des constantes de vitesse, des capacités de sorption à l'équilibre et des coefficients de corrélation relatives à la sorption du Pb^{2+} à différentes concentrations initiales, aux températures de 25°C et 37°C et à pH neutre .

Tableau V.4 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre2 des ions Pb^{2+} , des capacités de sorption à l'équilibre et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$; $T=25^{\circ}C$.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T °C	K _{2,p} g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	q _{e, exp} mg/g	q _{cal} mg/g	R ²
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	1,204.10 ⁻⁴	24,89	30,581	0,999
		200		1,161.10 ⁻⁴	30,14	33,333	0,999
		250		1,266.10 ⁻⁴	30,99	33,333	0,999
	47,5	150		1,645.10 ⁻⁴	25,28	27,027	0,999
		200		0,914.10 ⁻⁴	30,71	33,333	0,999
		250		1,206.10 ⁻⁴	31,25	33,333	0,999
	85	150		1,693.10 ⁻⁴	28,89	26,315	0,999
		200		0,952.10 ⁻⁴	30,80	33,333	0,996
		250		0,822.10 ⁻⁴	31,03	33,333	0,990

Tableau V.5 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre2 des ions Pb^{2+} , des capacités de sorption à l'équilibre et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$; $T= 37^{\circ}C$.

Hydrogels	NVP	C ₀ mg/L	T °C	K _{2,p} g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	q _{e, exp} mg/g	q _{cal} mg/g	R ²
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	1,330.10 ⁻⁴	25,25	30,581	0,999
		200		1,065.10 ⁻⁴	30,47	34,482	0,999
		250		1,093.10 ⁻⁴	30,91	34,482	0,999
	47,5	150		1,715.10 ⁻⁴	25,68	27,027	0,999
		200		0,896.10 ⁻⁴	31,13	34,482	0,998
		250		1,247.10 ⁻⁴	31,35	33,333	0,999
	85	150		1,639.10 ⁻⁴	29,01	27,027	0,999
		200		0,769 .10 ⁻⁴	31,07	33,333	0,999
		250		1,134.10 ⁻⁴	32,28	27,777	0,995

L'examen des tableaux **V.4** et **V.5** nous permet de faire les remarques suivantes :

- les valeurs des coefficients de corrélation qui varient entre 0,990 et 0,999 sont en accord avec le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre2 des ions Pb^{2+} . De plus, les valeurs des capacités de sorption déterminées expérimentalement sont proches de celles des capacités de sorption calculées théoriquement.
- les valeurs des constantes cinétiques sont faibles et varient entre $[0,769.10^{-4}$ et $1,715.10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$, ce qui montre d'après les résultats de la littérature (Muya et al.2015) que la sorption des ions Pb^{2+} correspond à une chimisorption.
- les constantes de vitesse de sorption augmentent avec le taux de NVP, la concentration initiale des ions Pb^{2+} et la température.
- les valeurs des capacités de sorption expérimentales et théoriques augmentent avec le taux de NVP et avec la concentration initiale des Pb^{2+} .

Nous avons également étudié la sorption des ions Cd^{2+} par les hydrogels de

poly (AMA-co-NVP-re-BAA) en adoptant le modèle cinétique de pseudo-ordre2, à différentes concentrations initiales de Cd^{2+} , aux températures de 25°C et 37°C et à pH neutre .Les tracés des courbes selon le modèle cinétique de pseudo-ordre2 sont présentés dans les figures V.11-V.16.

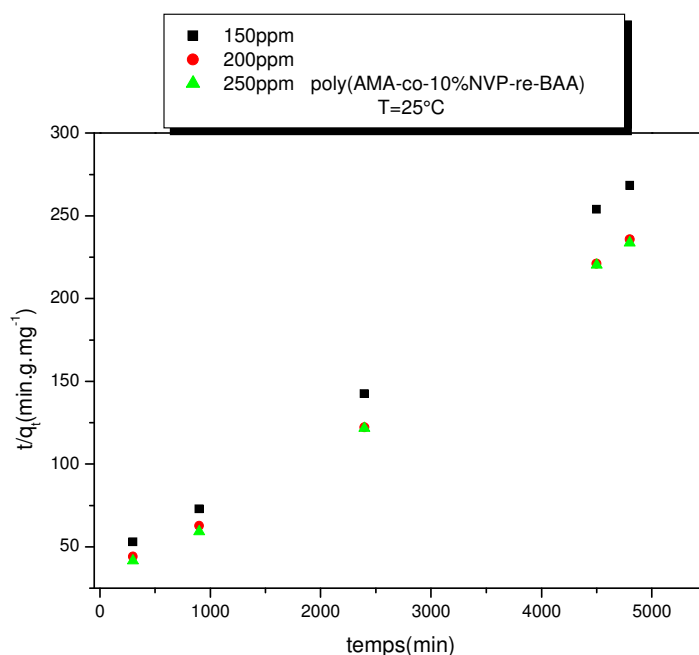


Figure V.10 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-5%BAA);

$m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

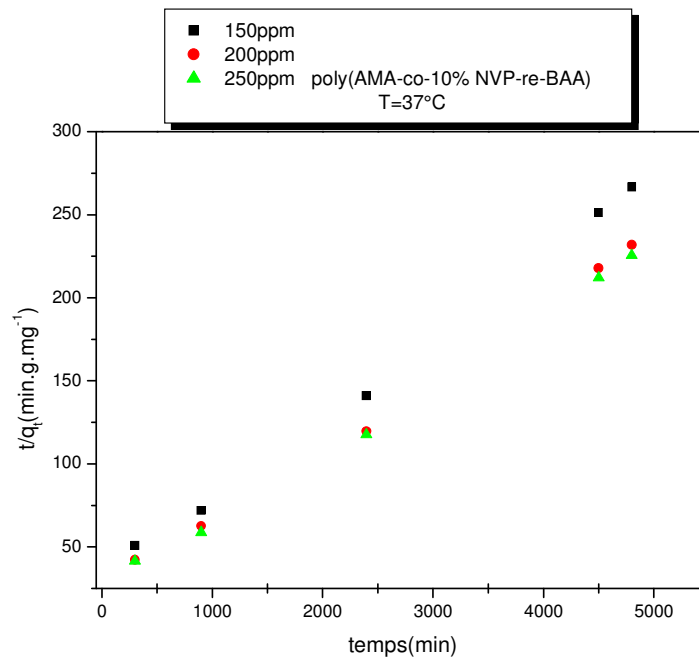


Figure V.11: Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-10%BAA) ;
 $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

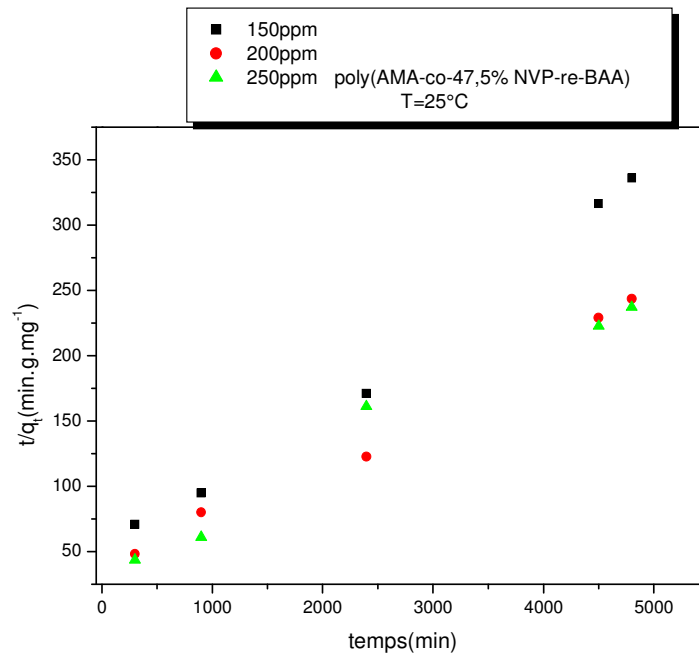


Figure V.12 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$;
 $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

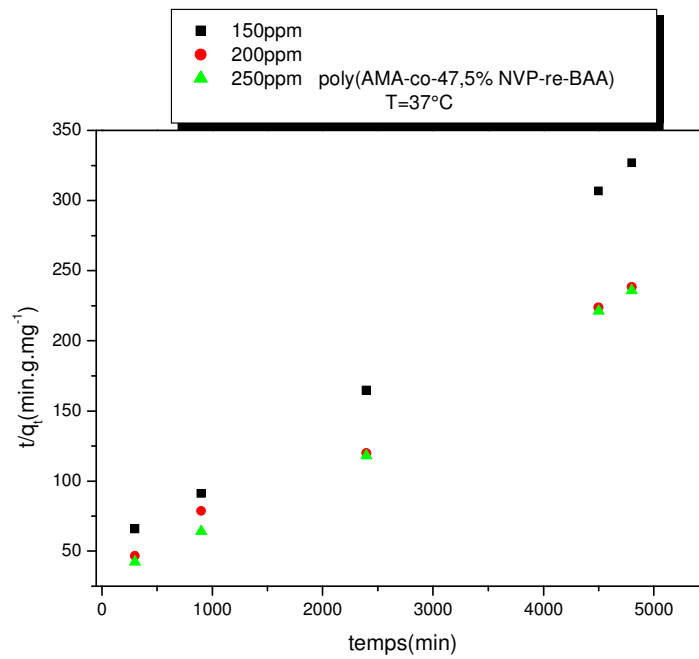


Figure V.13 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

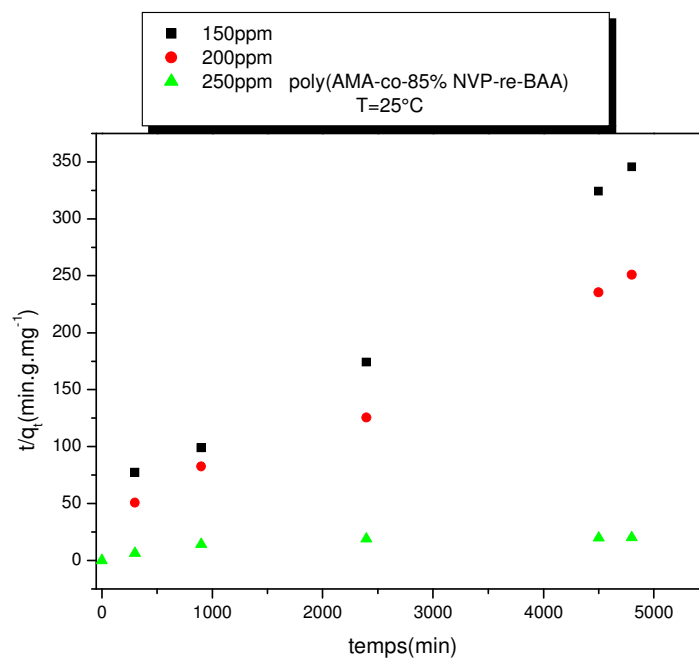


Figure V.14 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

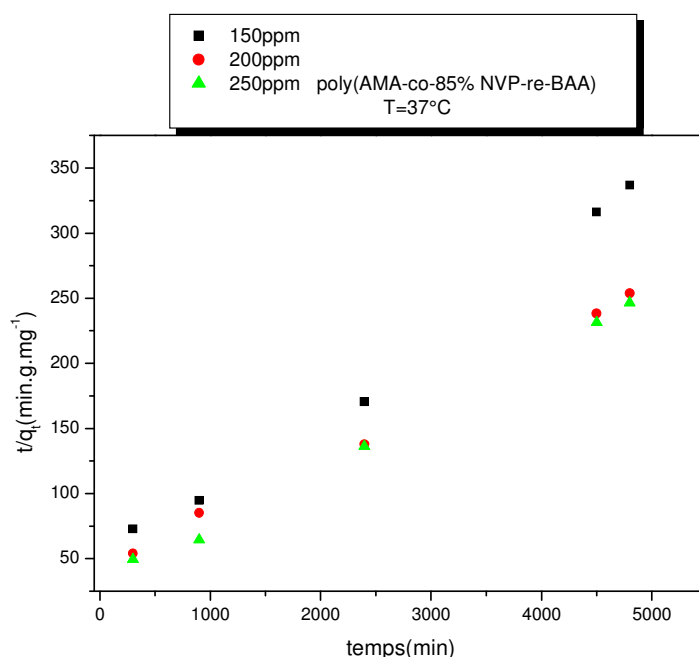


Figure V.15 : Tracés des courbes selon le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-5%BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 37^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

Les figures V.10 -V.15 indiquent des tracés de courbes linéaires selon le modèle cinétique de pseudo-ordre2.

Ces résultats montrent donc que la sorption des ions Cd^{2+} suit bien le modèle cinétique de pseudo-ordre2.

Les tableaux V.6 et V.7 donnent les valeurs des constantes de vitesse, des capacités de sorption à l'équilibre et des coefficients de corrélation relatives à la sorption du Cd^{2+} à différentes concentrations initiales, aux températures de 25°C et 37°C et à pH neutre .

Tableau V.6 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre2 des ions Cd^{2+} , des capacités de sorption à l'équilibre et des coefficients de corrélation, à $\text{pH} = 6,8$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Hydrogels	NVP	$C_0\text{mg/L}$	$T\ ^\circ\text{C}$	$K_{2,p}$ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$q_{e, \text{exp}}\text{ mg/g}$	$q_{\text{cal}}\text{ mg/g}$	R^2
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	$0,716.10^{-4}$	13,89	18,833	0,998
		200		$0,717.10^{-4}$	19,14	23,255	0,998
		250		$0,802.10^{-4}$	19,99	23,255	0,998
	47,5	150		$0,841.10^{-4}$	14,28	16,666	0,996
		200		$0,514.10^{-4}$	19,71	23,809	0,995
		250		$0,556.10^{-4}$	20,25	23,255	0,988
	85	150		$0,769.10^{-4}$	17,89	16,666	0,995
		200		$0,517.10^{-4}$	20,36	23,255	0,995
		250		$0,014.10^{-4}$	20,54	24,333	0,951

Tableau V.7 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre2 des ions Cd^{2+} , des capacités de sorption à l'équilibre et des coefficients de corrélation, à pH=6,8 ;
 $T= 37^{\circ}C$.

Hydrogels	NVP	C_0 mg/L	T °C	$K_{2,p}$ $\frac{g \cdot mg^{-1}}{l \cdot min^{-1}}$	q_{exp} mg/g	q_{cal} mg/g	R^2
Poly (AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	$0,752 \cdot 10^{-4}$	14,25	20,833	0,996
		200		$0,707 \cdot 10^{-4}$	18,91	23,809	0,996
		250		$0,706 \cdot 10^{-4}$	19,47	24,390	0,996
	47,5	150		$0,859 \cdot 10^{-4}$	14,68	17,241	0,996
		200		$0,504 \cdot 10^{-4}$	20,13	24,390	0,995
		250		$0,755 \cdot 10^{-4}$	20,35	23,255	0,997
	85	150		$0,796 \cdot 10^{-4}$	18,00	16,949	0,996
		200		$0,451 \cdot 10^{-4}$	20,70	29,255	0,998
		250		$0,640 \cdot 10^{-4}$	21,28	22,727	0,998

L'examen des tableaux V.6 et V.7 nous permet de faire les observations suivantes :

- les valeurs des coefficients de corrélation varient entre 0,951 et 0,998 et celles des capacités de sorption déterminées expérimentalement sont proches des valeurs des capacités de sorption calculées théoriquement. Ces résultats montrent que la sorption des ions Cd^{2+} obéit bien au modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre2.
- les valeurs des constantes cinétiques, qui sont faibles.
- Les valeurs des constantes de vitesse de sorption ne varient pas de manière cohérente avec le taux de NVP et la concentration initiale des ions Cd^{2+} .
- les valeurs des capacités de sorption expérimentales et théoriques ne varient pas de manière cohérente avec le taux de NVP et la concentration initiale des ions Cd^{2+} .

Les résultats obtenus concernant la cinétique de sorption selon le modèle cinétique de pseudo-ordre2 des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} à différentes concentrations initiales, aux températures de $25^{\circ}C$ et $37^{\circ}C$ et à pH neutre nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- aux températures de $25^{\circ}C$ et $37^{\circ}C$, la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} suit le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre2.
- les valeurs des constantes de vitesse de sorption des ions Pb^{2+} sont supérieures à celles des ions Cd^{2+} , ce qui implique que la vitesse de sorption des ions Pb^{2+} est supérieure à celle des ions Cd^{2+} . Ce résultat est en relation avec la valeur du rayon

ionique comme nous l'avons souligné dans le cas de l'influence du rayon ionique sur la valeur de la capacité de sorption (voir page 95).

- la vitesse de sorption augmente avec le taux de NVP.

V.3 .2-Application du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire à la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+}

Nous nous sommes également intéressés à l'étude cinétique de sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} selon le modèle de diffusion intra-particulaire dans le but de vérifier si ce modèle convient à ce type de sorption.

Il est utile de rappeler que ce modèle est décrit par la relation IV.4 en page 54.

V.3 .2.1-Cinétique de sorption de l'ion Pb^{2+} selon le modèle de diffusion intra-particulaire

L'étude de la cinétique de sorption des ions Pb^{2+} par les hydrogels de poly(AMA-co-NVP-re-BAA), selon le modèle de diffusion intra-particulaire, a été menée en faisant varier, respectivement, la concentration initiale des ions Pb^{2+} , en solution aqueuse, de 150 ppm (mg/L) à 250 (mg/L) ppm, à 25°C et 37°C et à pH neutre (pH=6,8). Les résultats sont donnés par les figures V.16-V.21.

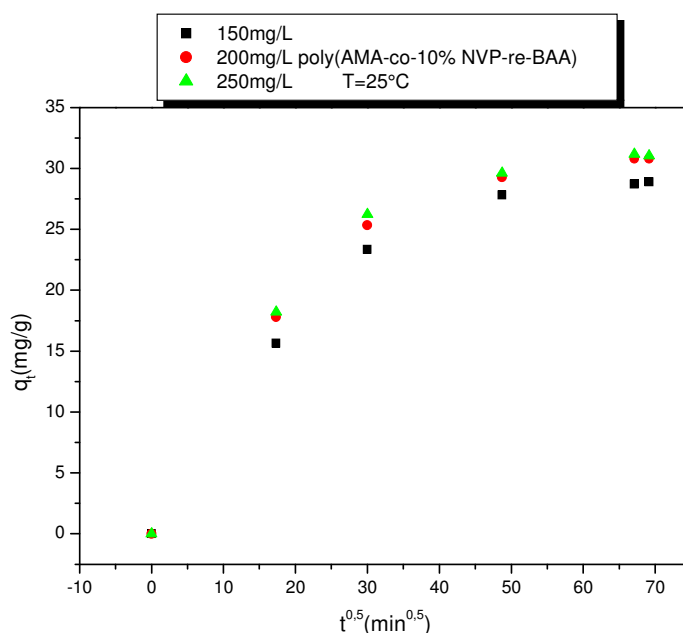


Figure V.16 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ;

$m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^\circ C$ et $pH=6,8$.

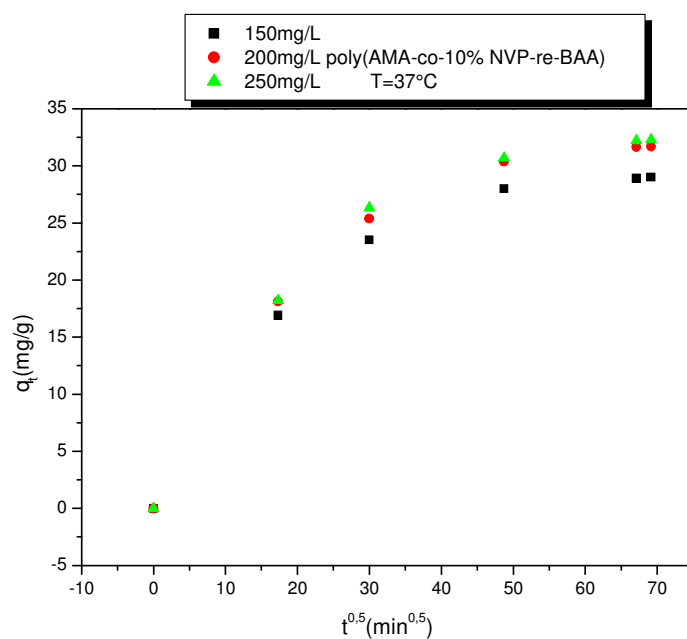


Figure V.17 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^\circ C$ et $pH=6,8$.

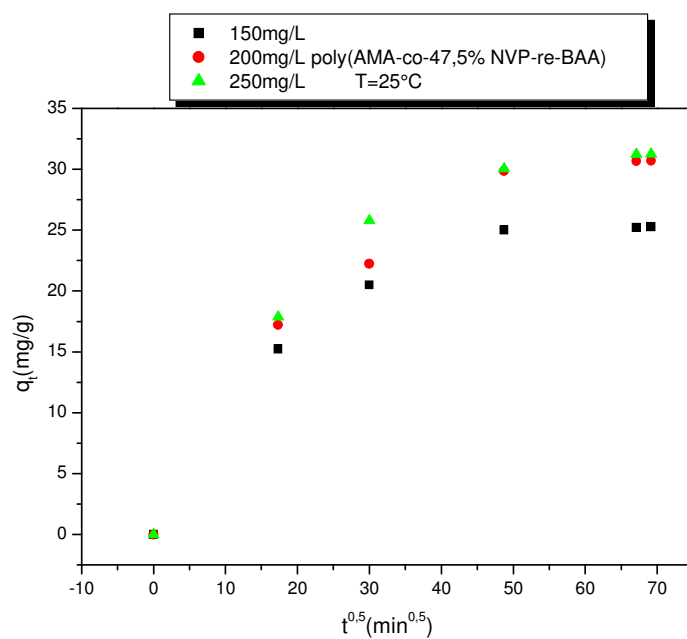


Figure V.18 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^\circ C$ et $pH=6,8$.

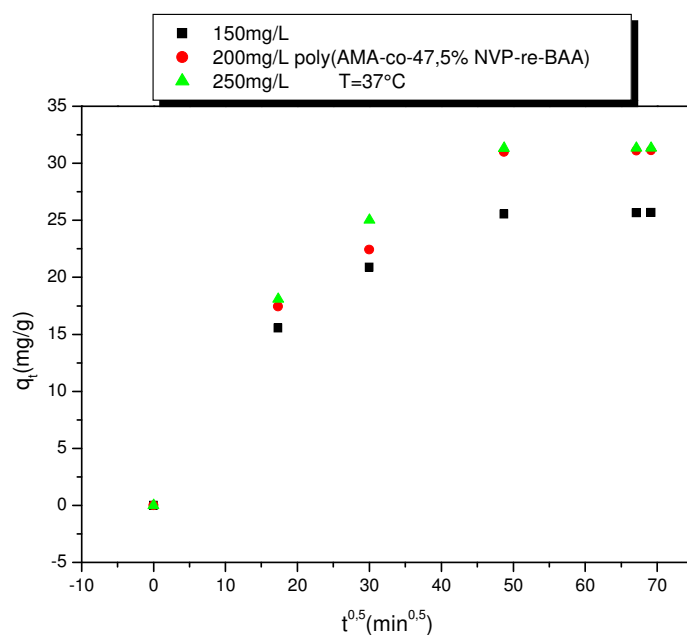


Figure V.19 : *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.*

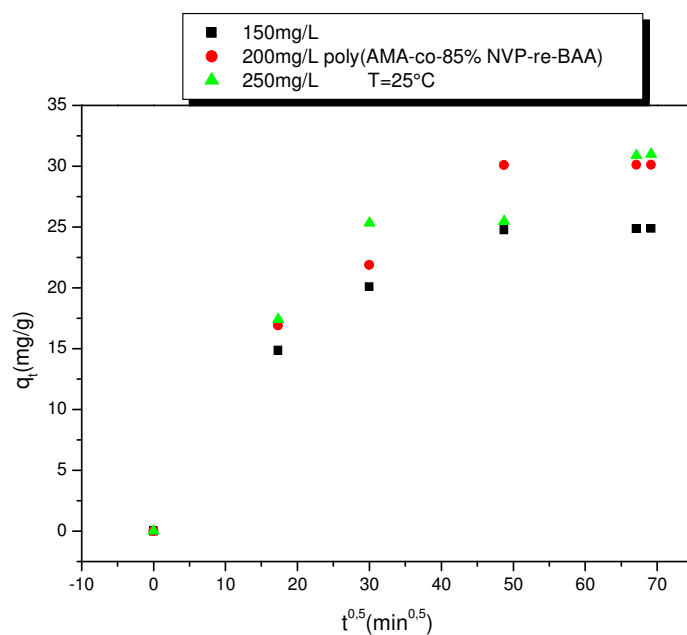


Figure V.20 : *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6,8$.*

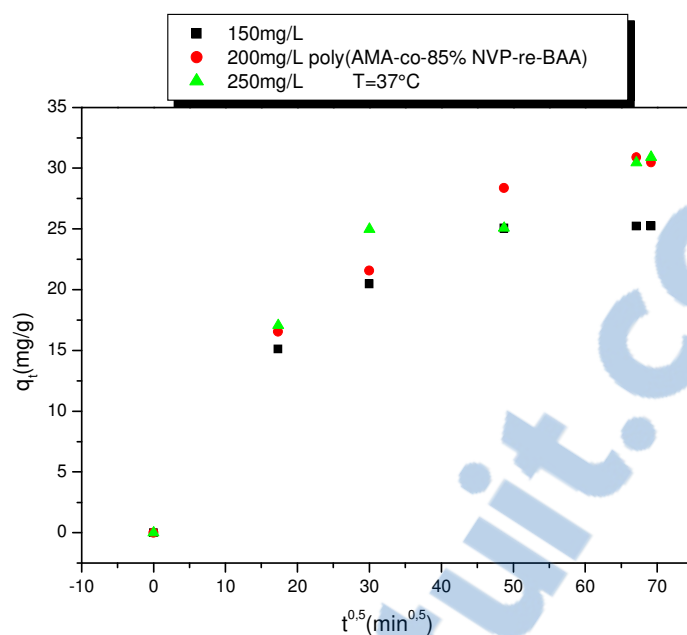


Figure V.21 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{hydrogel} = 30mg$; $T= 37^{\circ}C$ et $pH=6,8$.

Pour l'ensemble des hydrogels nous constatons que les tracés des points expérimentaux ne sont pas linéaires, ce qui implique, dans ce cas, que la sorption des ions Pb^{2+} n'obéit pas au modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

Ces résultats sont confirmés par les valeurs des paramètres cinétiques de sorption selon le modèle intra-particulaire qui sont reportées dans les tableaux V.8 et V.9.

Tableau V.8 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=25^{\circ}C$.

Hydrogels	NVP	C_0 mg/L	$T^{\circ}C$	$K_d(mg/g.min^{0.5})$	R^2
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	6,370	0,910
		200		7,280	0,901
		250		7,605	0,893
	47,5	150		6,210	0,894
		200		6,337	0,924
		250		7,360	0,900
	85	150		6,050	0,895
		200		6,299	0,920
		250		6,839	0,908

Tableau V.9 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=37^{\circ}C$.

Hydrogels	NVP	C_0 mg/L	$T^{\circ}C$	$K_d(mg/g.min^{0,5})$	R^2
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	6,860	0,900
		200		7,250	0,907
		250		7,416	0,905
	47,5	150		6,350	0,892
		200		6,430	0,922
		250		7,304	0,902
	85	150		6,170	0,894
		200		5,821	0,938
		250		6,650	0,911

Les tableaux V.8 et V.9 montrent que :

- les valeurs des constantes de vitesse augmentent globalement avec la concentration initiale des ions Pb^{2+} mais de façon incohérente avec le taux de NVP.
- contrairement au modèle de cinétique de sorption de pseudo-ordre2, les valeurs des coefficients de corrélation sont plus faibles et varient de 0,892 à 0,938.

V.3 .2.2-Cinétique de sorption de l'ion Cd^{2+} selon le modèle de diffusion intra-particulaire

Nous avons également appliqué le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire à la sorption d'ion Cd^{2+} en faisant varier, respectivement, la concentration initiale des ions Pb^{2+} , en solution aqueuse, de 150 ppm (mg/L) à 250 (mg/L) ppm, à $25^{\circ}C$ et $37^{\circ}C$ et à pH neutre ($pH=6,8$). Les résultats sont donnés par les figures V.22-V.27.

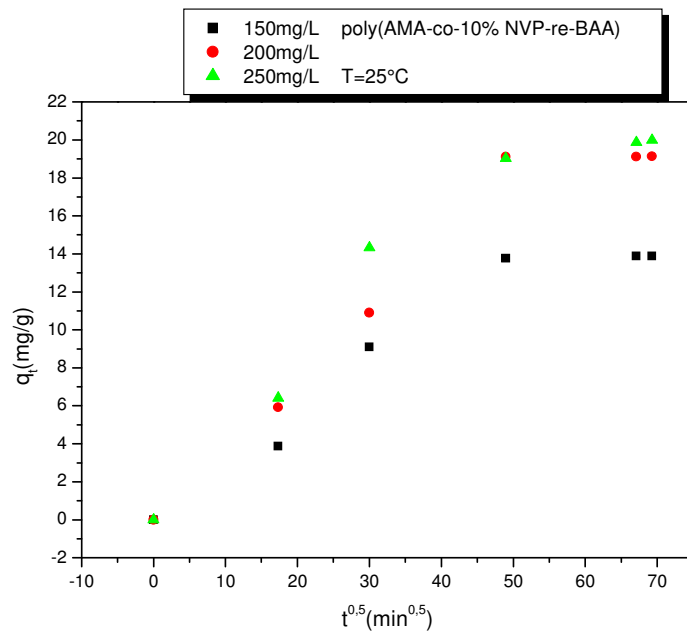


Figure V.22 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) ;
 $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

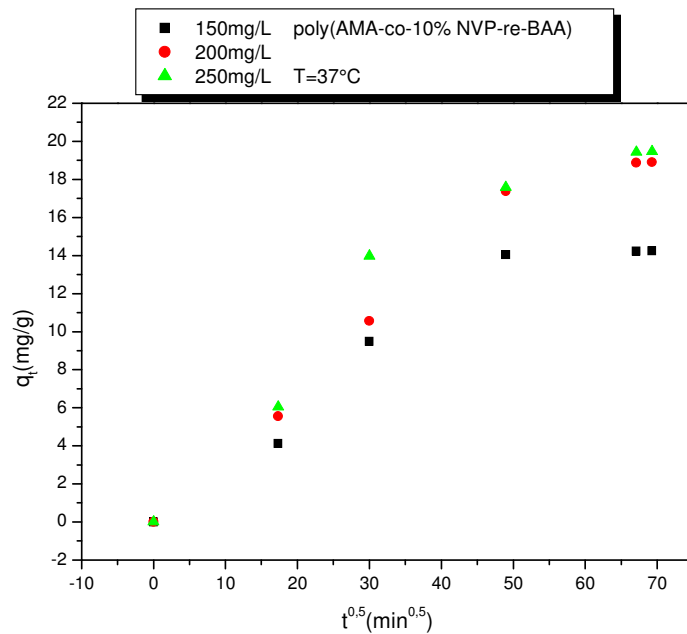


Figure V.23 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA);
 $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 37^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

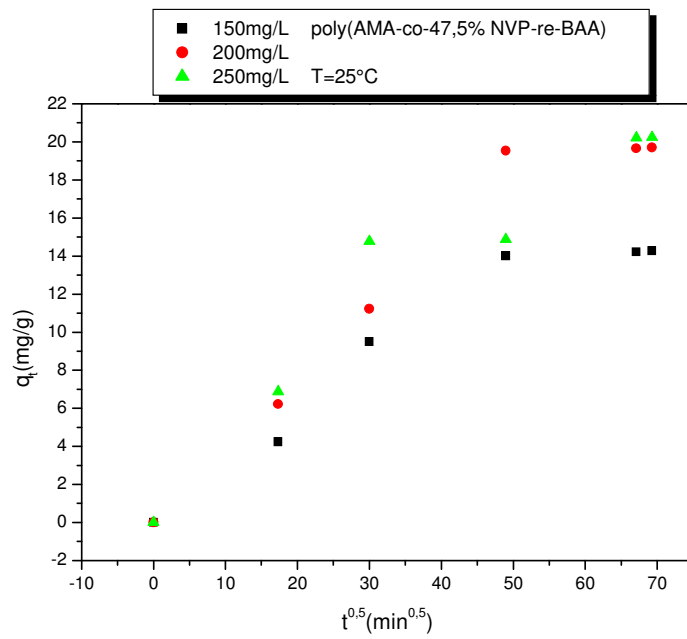


Figure V.24 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ;
 $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

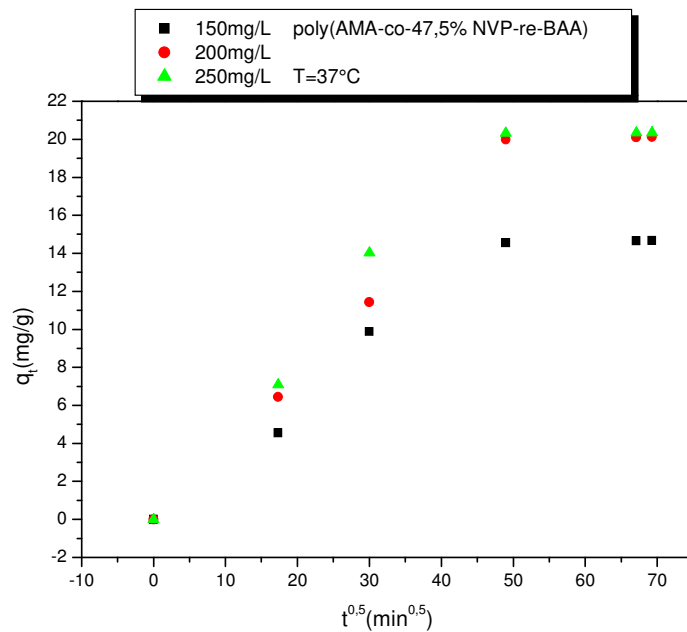


Figure V.25 : Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA) ;
 $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 37^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.

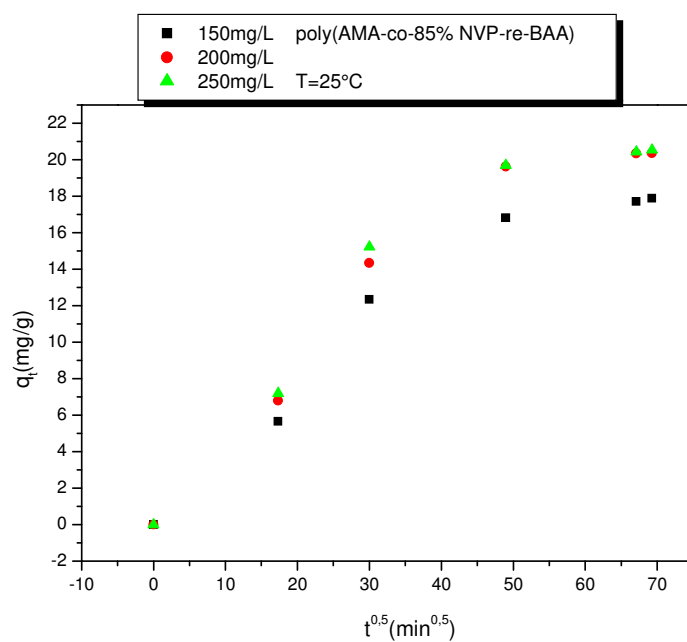


Figure V.26 : *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.*

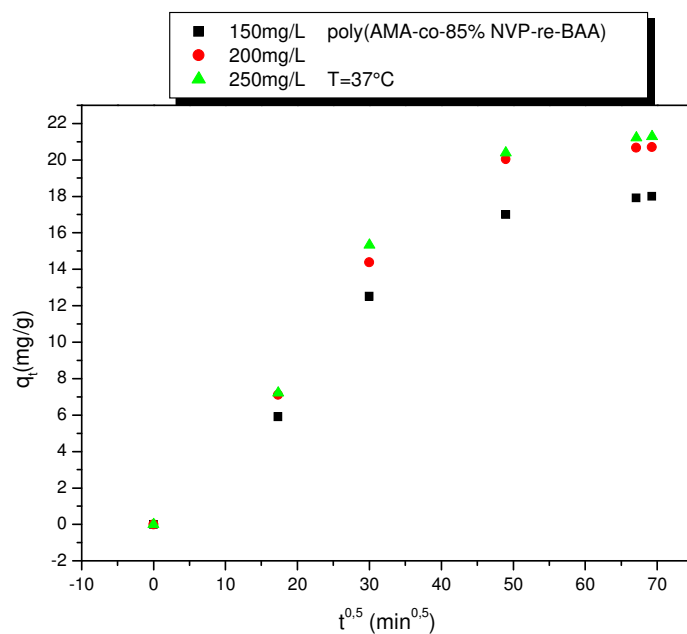


Figure V.27 : *Tracés des courbes de cinétique de sorption selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} par l'hydrogel de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA) ; $m_{\text{hydrogel}} = 30\text{mg}$; $T = 37^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,8$.*

Comme dans le cas des ions Pb^{2+} , nous constatons que les tracés des points expérimentaux correspondant à la cinétique de sorption ne sont pas linéaires.

Ces résultats montrent que la sorption des ions Cd^{2+} ne suit pas le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

Ces résultats sont confirmés par les valeurs des paramètres cinétiques de sorption selon le modèle intra-particulaire qui sont reportées dans les tableaux **V.10** et **V.11**.

Tableau V.10 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=25^{\circ}C$.

Hydrogels	NVP	C_0 mg/L	$T^{\circ}C$	$K_d(mg/g.min^{0,5})$	R^2
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	25	1,146	0,956
		200		1,390	0,964
		250		2,238	0,952
	47,5	150		1,303	0,958
		200		1,475	0,966
		250		2,180	0,960
	85	150		1,845	0,958
		200		2,322	0,953
		250		2,668	0,945

Tableau V.11: Valeurs des constantes cinétiques de sorption de diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+} et des coefficients de corrélation, à $pH=6,8$ et $T=37^{\circ}C$.

Hydrogels	NVP	C_0 mg/L	$T^{\circ}C$	$K_d(mg/g.min^{0,5})$	R^2
Poly(AMA-co-NVP-re-BAA)	10	150	37	1,260	0,956
		200		1,110	0,979
		250		2,040	0,958
	47,5	150		1,450	0,954
		200		1,530	0,965
		250		2,396	0,950
	85	150		1,958	0,957
		200		2,394	0,954
		250		2,550	0,951

Les tableaux **V.10** et **V.11** montrent que :

- les valeurs des constantes de vitesse augmentent globalement avec la concentration initiale des ions Cd^{2+} mais de façon incohérente avec le taux de NVP.
- contrairement au modèle de cinétique de sorption de pseudo-ordre2, les valeurs des coefficients de corrélation sont plus faibles et varient de 0,945 à 0,979 par contre elles sont supérieures à celles que nous avons observées pour les ions Pb^{2+} .

L'application des modèles cinétiques de sorption de pseudo-ordre2 et de diffusion intra-particulaire à la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par les hydrogels de poly(AMA-co-NVP-re-BAA) montrent que la cinétique de sorption de ces ions obéit au modèle cinétique de pseudo-ordre2.

La vitesse de sorption des ions Pb^{2+} est supérieure à celle des ions Cd^{2+} . Celle-ci est influencée par la valeur du rayon ionique.

V.4-Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les capacités de sorption du plomb(II) et du cadmium (II) en faisant varier, respectivement, les concentrations de ces ions de 150 ppm à 250 ppm, à 25°C et 37°C et à pH neutre. Les résultats obtenus montrent que :

- les capacités de sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) aux températures de 25 et 37°C, augmentent pour atteindre des valeurs à l'équilibre correspondant à des « zones plateau ».
- les des capacités de sorption à l'équilibre augmentent avec la température.
- les valeurs des capacités de sorption des ions Pb^{2+} , aux températures de 25°C et 37°C, sont supérieures à celles des ions Cd^{2+} . Ce résultat montre que la capacité de sorption est influencée par le rayon ionique du métal considéré .
- aux températures de 25°C et 37°C, la capacité de sorption augmente avec le taux de NVP.

Nous avons également étudié la cinétique de sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} selon le modèle cinétique de pseudo-ordre2 à différentes concentrations initiales, aux températures de 25°C et 37°C et à pH neutre. Les résultats obtenus montrent que la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} suit le modèle cinétique de sorption de pseudo-ordre2. La vitesse de sorption des ions Pb^{2+} est supérieure à celle des ions Cd^{2+} , car celle-ci est influencée par la valeur du rayon ionique. La vitesse de sorption augmente avec le taux de NVP incluse dans chaque hydrogel.

Nous avons également appliqué le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire à la sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à 25°C et 37°C et à pH neutre. Les résultats obtenus montrent que la sorption de ces ions n'obéit pas au modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

CONCLUSION GENERALE

- ❖ *Nous avons préparé une série d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) en adoptant la copolymérisation radicalaire de l'acide méthacrylique, en présence de son co-monomère la N-vinylpyrrolidone (NVP) ,sous l'action du persulfate de potassium (KPS) comme amorceur et du Bisacrylamide (BAA) comme agent réticulant, en faisant varier respectivement, les taux de NVP de 10%, 47,5% et 85% .*
- ❖ *Les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) ont été ensuite identifiés par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), puis caractérisés par analyse morphologique par Microscopie Electronique à balayage (MEB), par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC-DTG).*
- ❖ *L'étude morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) montre que l'hydrogel de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA) présente une surface homogène macroporeuse alors que les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) (47,5; 85 mole% NVP) présentent des surfaces à morphologies irrégulières. Cette analyse morphologique montre que la taille des pores est inversement proportionnelle au taux de NVP.*
- ❖ *L'analyse thermique (ATG-DTG-DSC) des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) montre trois étapes d'évolution thermique : une première étape correspondant à la dégradation d'une partie de l'hydrogel à faible densité de réticulation, suivie d'une seconde étape de dégradation totale de l'hydrogel sous forme d'oligomères et enfin une troisième étape de dégradation des oligomères sous forme de petites molécules.*
- ❖ *L'étude des propriétés de gonflement des hydrogels, dans l'eau distillée, aux températures de 25°C et 37°C et aux valeurs de pH égales à 2 ; 6,8 et 10, a donné les résultats suivants :*
 - *les taux de gonflement à l'équilibre (pH=2 ; 6,8 et10) augmentent avec la température utilisée.*

- l'étude des taux de gonflement à l'équilibre, dans l'eau distillée, à 25°C et 37°C et à pH neutre (pH=6,8) montre que ces derniers sont inversement proportionnels aux taux de NVP.
 - les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre en milieu neutre sont supérieures à celles déterminées en milieu basique et acide.
- ❖ L'étude des propriétés rhéologiques des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) à l'état gonflé et à pH neutre a donné les résultats suivants:
- la viscosité est inversement proportionnelle au taux de cisaillement.
 - la contrainte de cisaillement est proportionnelle au taux de cisaillement.
 - les hydrogels peuvent être assimilés à des fluides newtoniens avec un coefficient de corrélation qui augmente avec le taux de NVP.
 - la viscoélasticité (G') et le module de perte (G'') sont inversement proportionnels au taux de NVP.
 - à basse fréquence les hydrogels se comportent comme des fluides visqueux ($G'' > G'$).
 - à haute fréquence, ces derniers évoluent vers des fluides viscoélastiques ($G' > G''$).
 - la tangente delta δ et le facteur de perte (facteur d'amortissement) sont inversement proportionnels au taux de NVP.
- ❖ Les résultats de l'étude rhéologique sont en bonne corrélation avec ceux obtenus lors de l'étude des propriétés de gonflement.
- ❖ L'étude de la capacité de sorption du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300% par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à différentes concentrations initiales, à 25°C et 37°C et à pH neutre nous a donné les résultats suivants :
- la capacité de sorption augmente de façon inversement proportionnelle avec le taux de NVP.
 - à 25°C et 37°C, la capacité de sorption augmente avec la concentration initiale du colorant et prend une valeur optimale lorsque celle-ci atteint la valeur de 1000mg/L.
 - la capacité de sorption à l'équilibre augmente avec la température.
- Ces résultats sont en bon accord avec ceux que nous avons observé lors de l'étude des propriétés de gonflement.

- l'application du modèle cinétique de sorption de pseudo- ordre 2 du colorant bleu de trisacrylamide montre que la sorption de ce dernier ne suit ce modèle, lorsque les concentrations initiales en colorant sont faibles. Ce résultat nous a amenés à vérifier si la sorption du colorant n'obéit pas plutôt au modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.
- ❖ L'étude de la cinétique de sorption du colorant, selon le modèle cinétique de sorption par diffusion intra-particulaire, montre que celle-ci suit bien ce modèle.
- ❖ Enfin l'étude des isothermes de sorption, notamment ceux de Langmuir et de Freundlich, montre que la sorption du colorant bleu de trisacrylamide est en accord avec le modèle de sorption de Freundlich.
- ❖ L'étude de la capacité de sorption du plomb(II) et du cadmium(II) par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), à différentes concentrations initiales, à 25°C et 37°C nous a donné les résultats suivants :
 - la capacité de sorption augmente avec le taux de NVP.
 - les capacités de sorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , par les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), augmentent avec la température.
 - les valeurs des capacités de sorption des ions Pb^{2+} , aux températures de 25°C et 37°C, sont supérieures à celles des ions Cd^{2+} . Ce résultat montre que la capacité de sorption est influencée par le rayon ionique du métal considéré.
 - aux températures de 25°C et 37°C, la capacité de sorption augmente avec le taux de NVP.
- ❖ L'étude de la cinétique de sorption du plomb(II) et du cadmium(II) montre que celle-ci obéit au modèle cinétique de pseudo- ordre 2 et ne suit pas le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA) que nous avons préparés ont été caractérisés par analyse structurale par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), par analyse morphologique par Microscopie Electronique à balayage (MEB), par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage différentielle (ATG-DSC-DTG).

I- Produits et réactifs utilisés

I.1-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 g/cm³. Avant son utilisation, le produit est stocké à froid (minimum de 6°C) et à l'abri de la lumière.

I.2-N-Vinylpyrrolidone

La N-vinylpyrrolidone (NVP) est un co-monomère commercialisée par Fluka, et qui se caractérise par une densité de 1,045 g/cm³, et d'une masse molaire de 111,144 g/mol. Elle est conservée dans le réfrigérateur à l'abri de la lumière.

I.3-Bisacrylamide

Le bisacrylamide (BAA) est un agent réticulant commercialisé par Sigma Aldrich, et qui se caractérise par une masse molaire de 154,17g/mol. Le produit est stocké à froid et à l'abri de la lumière.

I.4-Bleu de trisacrylamide X-GRL 300%

Le bleu de trisacrylamide X-GRL 300% est un colorant industriel cationique. Il a été fourni par l'entreprise Manufacture de Tapis Artisanale Mazari et Fils M.T.A. Zone industrielle sortie n°6 (13000 Chetouane) .Tlemcen.

II- Réactions de synthèse d'hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

Toutes les réactions de copolymérisation radicalaire ont été amorcées par décomposition thermique du persulfate de potassium (KPS), à une température de 60°C, sous atmosphère d'azote, dans l'eau et durant 24 heures.

Le persulfate de potassium (KPS) a été utilisé à raison de 4% en mole par rapport aux monomères d'acide méthacrylique (AMA) et de N-vinylpyrrolidone(NVP) pour l'ensemble des réactions effectuées.

Le réacteur utilisé est un ballon tricol muni d'un réfrigérant. Le ballon contenant le mélange réactionnel est plongé dans un bain d'huile. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique chauffant à température régulée. En faisant varier le taux de NVP, nous avons, ainsi, effectué une série de réactions de copolymérisation radicalaire :

Le montage de synthèse est illustré par le schéma du dispositif expérimental suivant :



II.1-Hydrogels de poly (AMA-co-10%NVP-re-BAA)

Quantités utilisées

AMA	1,5 g	$1,7.10^{-2}$ mol
NVP	222,28 mg	2.10^{-3} mol
BAA	154,17mg	1.10^{-3} mol
KPS	227 mg	$8,4.10^{-4}$ mol
H ₂ O	4 ml	
Rendement	80%	

II.2-Hydrogels de poly (AMA-co-47,5%NVP-re-BAA)

Quantités utilisées

AMA	1 g	$1,1.10^{-2}$ mol
NVP	1220 mg	$1,1.10^{-2}$ mol
BAA	178mg	$1,16.10^{-3}$ mol
KPS	259 mg	$9,6.10^{-4}$ mol
H ₂ O	4 ml	
Rendement	75%	

II.3-Hydrogels de poly (AMA-co-85%NVP-re-BAA)

Quantités utilisées

AMA	0,13081 g	$1,52.10^{-3}$ mol
NVP	1500 mg	$1,3.10^{-2}$ mol
BAA	117,16mg	$7,6.10^{-4}$ mol
KPS	173 mg	$6,416.10^{-4}$ mol
H ₂ O	4 ml	
Rendement	70%	

III-Tests de solubilité

Afin de nous assurer qu'il s'agit bien de réseaux tridimensionnels, les produits ont été soumis à des tests de solubilité dans les solvants polaires disponibles. Ces tests montrent que les produits sont insolubles. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau : Tests de solubilité des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA)

Solvant						
N,N-Diméthylformamide	Méthanol	Acétone	Dichloromethane	Chloroforme	Eau	Acétonitrile
insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble

IV-Méthodes d'analyse utilisées

IV.1-Spectroscopie d'adsorption infrarouge

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre à Transformée de Fourier IFS 66, au Laboratoire de Chimie des matériaux, Faculté des sciences Exactes et Appliquées, Université Oran1 Ahmed Ben Bella.

IV.2-Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil JEOL JSM-6610 LA au Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (LMESM), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran USTO-MB.

IV.3-Analyse thermique par thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC-DTG)

Les thermogrammes (ATG-DSC-DTG) ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Matériaux, Faculté des sciences Exactes et Appliquées, Université Oran1 Ahmed Ben Bella.

IV.4- Spectroscopie d'absorption ultraviolette

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons Les mesures de l'absorbance ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Université Oran1 Ahmed Ben Bella, sur un

spectrophotomètre de type « SPECTRONIC.GENESYS » dont le domaine spectral s'étend sur une plage de longueur d'onde de 200 à 1100 nm et avec des cellules de mesure en quartz.

IV.5-Colorimétrie

Nous avons utilisé un colorimètre 254 pour analyser nos échantillons colorés au laboratoire de Physico-chimie, Faculté des sciences Exactes et Appliquées, Université Oran1 Ahmed Ben Bella.

IV.6-Spectrométrie d'absorption atomique

Spectromètre d'absorption atomique équipé d'un brûleur alimenté par de l'air et de l'acétylène.

Lampe à cathode creuse de Cadmium(II) et Plomb(II). Université de Amar Teldji Laghouat.

Contre-ion du Pb^{2+} et Cd^{2+} : SO_4^{2-}

Formules brutes : PbSO_4 ; CdSO_4

V-Détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300%

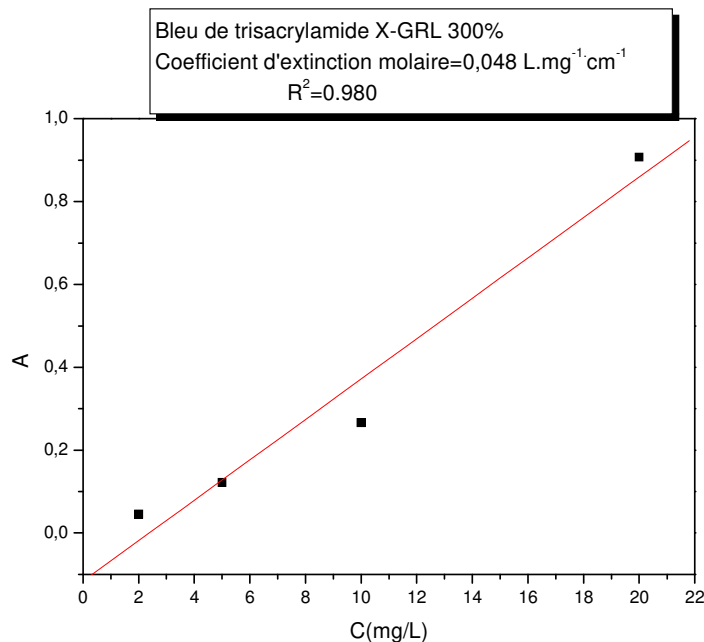


Figure1 : Courbe représentant les variations de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant bleu de trisacrylamide X-GRL 300%.

Les valeurs de ϵ ont été déterminées à partir des pentes des courbes représentant

L'absorption en fonction de la concentration (**figure1**) selon la relation de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

ϵ : coefficient d'extinction molaire, propre à chaque substance ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A : absorption (absorbance) ou densité optique.

l: longueur du trajet optique (cm).

C : concentration de la solution (mol/L).

Références

- Aarfane.A, Salhi.A, El Krati.M, Tahiri.S, Monkade.M, Lhadi. E.K, Bensitel.M: Kinetic and thermodynamique study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly and bottom ash in aqueous medium, *J.Mater . Environ.Sci.5*, 1927-1939 **(2014)**.
- Ahmed. E.M, Aggor.Fatma.S, Awad.Ahmed.M, El-Aref .Ahmed.T : An innovative method for preparation of nanometal hydroxide superabsorbent hydrogel. *Carbohydr Polym*, 91,693–698 **(2013)**.
- Ahmed.E. M: Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 6, 105–121 **(2015)**.
- Alinsafi. A, Khemis.M, Pons.M.N, Leclerc.J.P,Yaacoubi, Benhammou.A, Nejmeddine.A : Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461–470 **(2005)**.
- Allen.S. J, McKay.G, Khader.K.Y.H.: Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environmental Pollution*, 56, 39-50 **(1989)**.
- André .R.Fajardo,Silvia.L.Fávaro,Adley.F.Rubira,Edvani.C.Muniz: Dual-network hydrogels based on chemically and physically crosslinked chitosan/chondroitin sulfate. *Reactive and Functional Polymers*, 73, 1662-1671 **(2013)**.
- Angar .N. E et Aliouche .D: Rheological Behavior and Reversible Swelling of pH Sensitive Poly(acrylamide-co-itaconic acid) Hydrogels, *Polymer Science, Series A*, 58, 541–549 **(2016)**.
- Ayari.F, Srasra. E et Trabelsi-Ayadi.M: Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 122, 229-234 **(2004)**.
- Bercea .M, Morariu.Simona et Teodorescu.Mirela: Rheological investigation of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinylpyrrolidone) mixtures in aqueous solution and hydrogel state, *J Polym Res*, 23, 142 **(2016)**.
- Buchholz .F. L et Graham. A.T: Modern superabsorbent polymer technology. New York: Wiley- VCH; [chapters 1–7] **(1998)**.
- Buntić.Aneta, Pavlović.Marija, Mihajlovski.Katarina, Randjelović. Milica, Rajić. Nevenka, Antonović. Dušan , Šiler-Marinković. Slavica, Dimitrijević-Branković. Suzana : Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solution by Microwave Activated Clinoptilolite—Response Surface Methodology Approach, *Water Air Soil Pollution*, 1816, 1-13 **(2014)**.
- Cao .W, Dang.Zhi, Yuan.Bao-Ling, Shen.Chun-Hua, Kan.Jin, Xue.Xiu-Ling: Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2603–2609 **(2014)**.
- Chang .Chunyu , Duan.Bo, Cai.Jie, Zhang.Lina: Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery, *European Polymer Journal*, 46, 92-100 **(2010)**.

Ciardelli .G, Corsi.L et Marcucci.M: Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 189–197 **(2001)**.

Devine .D et Higginbotham.C : La synthèse d'une NVP réticulée physiquement hydrogel. *Polymère*. 44, 7851-7860 **(2003)**.

Doğan. M, Abak.H et Alkan.M.: Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: equilibrium, parameters and isotherms. *Water, Air, and Soil Pollution*, 192, 141–153 **(2008)**.

Dong.C, Lu.Jie, Qiu.Bocheng, Shen.Bin, Xing.Mingyang, Zhang.Jinlong: Developing stretchable and graphene-oxide-based hydrogel for the removal of organic pollutants and metal ions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 222,146-156 **(2018)**.

Fahad.S .Al-Mubaddel, Sajjad.Haider, Muhammad.Omer.Aijaz, Adnan .Haider, Tahseen.Kamal, Waheed. A. Almasry, Muhammad,Javid, Salah.Ud-Din.Khan: Preparation of the chitosan/polyacrylonitrile semi-IPN hydrogel via glutaraldehyde vapors for the removal of Rhodamine B dye, *Polymer bulletin*, 74, 1535-1551 **(2017)**.

Ferfera-Harrar.H , Aouaz. Nacera , Dairi. Nassima : Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/ carboxymethyl cellulose superabsorbent composites for wastewater purification I: synthesis and properties, *Polymer Bulletin*: 73, 815–840 **(2016)**.

Freundlich. H : Über die adsorption in lösungen. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470 **(1906)**.

FU. L. W et Chich-Hsuan . S: “PH-Thermoreversible Hydrogels. II. Synthesis and Swelling Behaviors of NIsopropylacrylamide-Co-Acrylic Acid-Co-Sodium Acrylate Hydrogels,” *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 1955-1967 **(1999)**.

Garrido-Herrera.F.J, González-Pradas.E et Fernández-Pérez.M: Controlled release of isoproturon imidacloprid and cytomazine from alginate- bentonite- active carbon formulations, *journal of agricultural and food chemistry*, 54, 10053-10060 **(2006)**.

Gong .R , Sun.Jin, Zhang.Demin, Zhong.Keding, Zhu.Guoping: Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique, *Bioresource Technology*, 99 4510–4514 **(2008)**.

Hameed .B.H, Mahmoud .D.K et Ahmad. A.L : Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 499–506 **(2008)**.

Hayasi .M et Karimi .M: Synthesis of poly(styrene-co-methacrylic acid)-coated magnetite nanoparticles as effective adsorbents for the removal of crystal violet and Rhodamine B: a comparative study, *polymer bulletin*, 74,1995–2016 (**2016**).

Hong.S , Wen.Cheng, He.Jing, Gan.Fuxing, Ho.Yuh-Shan: Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 630-633 **(2009)**.
<http://polyscitech.com/currentResearch/restiex/>

Huma .F, Akhter.Zareen , Yasin.Tariq , Zafar-uz-Zaman.M , Manan.Abdul : Crosslinking of poly(N-vinyl pyrrolidone-co-n-butyl methacrylate) copolymers for controlled drug delivery , Polym. Bull, 71, 433–451 **(2014)**.

Inoue .T, Chena.Guohua, Nakamae.Katsuhiko, Hoffmana.S .Allan :A hydrophobically-modified bioadhesive polyelectrolyte hydrogel for drug delivery, Journal of Controlled Release, 49, 167–176 **(1997)**.

Jeong.H. J , Nam.Sang.June, Song.Jin.Young, Park.Soo. Nam: Synthesis and physicochemical properties of pH-sensitive hydrogel based on carboxymethyl chitosan/2-hydroxyethyl acrylate for transdermal delivery of nobiletin, Journal of Drug Delivery Science and Technology,51 , 194-203 **(2019)**.

Jin .S , Gu. Jianxiong, Shi.Yujun, Shao.Kerang, Yu.Xinghai, Yue.Guoren: Preparation and electrical sensitive behavior of poly (N-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid) hydrogel with .flexible chain nature, European Polymer Journal, 49, 1871–1880 **(2013)**.

Karthik .M, Dafale.Nishant, Pathe.Pradyumna, Nandy.Tapas: Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment,Journal of Hazardous Materials,154 , 721-730 **(2008)**.

Katime. I et Mendizábal. 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)**.

Katime. I, Novoa .R et Zuluaga .F:“Swelling Kinetics and Release Studies of Theophylline and Aminophylline from Acrylic Acid/N-Alkyl Methacrylate Hydrogels,” European Polymer Journal, 37, 1465-1471 **(2001)**.

Khare .A et Peppas.N: Swelling/deswelling of anionic copolymer gels, Biomaterials, 16, 559–567 **(1995)**.

Kim.S .A , Kamala-Kannan.Seralathan, Lee.Kui-Jae, Park.Yool-Jin, Shea.Patrick. J, Lee.Wang-Hyu, Kim.Hyung-Moo, Oh.Byung-Taek: Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite–nanoscale zero-valent iron composite, Chemical Engineering Journal, 217, 54–60 **(2013)**.

Lafont .O: De l’apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d’Henri Moissan ,Annales Pharmaceutiques Françaises, 66, 28-33 **(2008)**.

Langmuir. I: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403 **(1918)**.

Lee. I. P: “Kinetics of Drug Release from Hydrogel Matrices,” Journal of Controlled Release, 2, 277-288 **(1985)**.

Li .Y, Zhang .Xian , Yang. Ruiguang , Li. Guiying , Hu. Changwei : Removal of dyes from aqueous solutions using activated carbon prepared from rice husk residue. Water Sci Technol, 73,1122-8 **(2016)**.

Li .Yuhui, Huang .Guoyou, Zhang.Xiaohui , Li. Baoqiang ,Chen. Yongmei , Lu. Tingli , Lu. Tian.Jian , Xu. Feng : Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Adv Funct Mater*, 23, 660–672 **(2013)**.

Luo .Y. L, Xu. Feng , Chen. Ya-Shao , Jia. Chun-Yang : Assembly, characterization of Ag nanoparticles in P(AAm-co- NVP)/CS semi-IPN, and swelling of the resulting composite hydrogels, *Polym. Bull*, 65,181–199 **(2010)**.

Mahdavinia .G.R ,Mousavi.S.B, Karimi.F, Marandi.G.B, Garabaghi.H, Shahabvand.S: Synthesis of porous poly(acrylamide) hydrogels using calcium carbonate and its application for slow release of potassium nitrate, *Express Polymer Letters*, 3, 279–285 **(2009)**.

Mandal .B et Ray. S. K : Removal of safranin T and brilliant cresyl blue dyes from water by carboxy methyl cellulose incorporated acrylic hydrogels: Isotherms, kinetics and thermodynamic study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60,313-327 **(2015)**.

McKay .G , Mesdaghinia.Alireza, Nasser.Simin, Hadi.Mahdi, Aminabad .Solaimany.Mehri : Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: Fractional theoretical capacity & error analysis, *Chemical Engineering Journal*, 251, 236–247 **(2014)**.

Mondal.H , Karmakar.Mrinmoy, Chattopadhyay.Pijush.Kanti, Singha.Nayan.Ranjan: Starch-g-tetrapolymer hydrogel via in situ attached monomers for removals of Bi(III) and/or Hg(II) and dye(s): RSM-based optimization, *Carbohydrate Polymers*, 213, 428-440 **(2019)**.

Moreno.H.M , Bargiela.V , Tovar.C.A , Cando.D, Borderias.A.J, Herranz,B: High pressure applied to frozen flying fish (*Parexocoetus brachyterus*) surimi: Effect on physicochemical and rheological properties of gels. *Food Hydrocolloids*, 48,127-134 **(2015)**.

Moura .M.C.P.A: Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, *Thèse de Doctorat, PPGEQ,UFRN,Natal (Brasil)* **(2001)**.

Mustafa .T, Tushar .Kanti. Sen et Ang.M: Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder, *Environ Earth Sci*, 71, 1507–1519 **(2014)**.

Muya .F. N, Sunday.Christopher Edoze, Baker. Priscilla, Iwuoha.Emmanuel: Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: a critical review, *water Science and Technology*, 73, 983-992 **(2015)**.

Muthukumar .M et Selvakumar. N : Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, *Dyes Pigments*, 62, 221–228 **(2004)**.

Mwamulima.T, Zhang .Xiaolin , Wang. Yongmei , Song. Shaoxian , Peng. Changsheng : Novel approach to control adsorbent aggregation: iron fixed bentonite fly ash for Lead (Pb) and Cadmium (Cd) removal from aqueous media, *Frontiers of Environmental Science & Engineerin*, 12, 2-12 **(2018)**.

Naahidi. S, Jafari.Mousa, Logan.Megan, Wang.Yujie, Yuan.Yongfang, Bae.Hojae, Dixon.Brian, Chen.P: Biocompatibility of hydrogel-based scaffolds for tissue engineering applications, *Biotechnology Advances*, 35, 530-544 (2017).

Nagaoka .A: "Mechanical Properties of Composite Hydrogels," *Polymer Journal*, 21, 847-850 (2005).

Olad. A, Gharekhani. Hamed , Mirmohseni.Abdolreza , Bybordi. Ahmad: Study on the synergistic effect of clinoptilolite on the swelling kinetic and slow release behavior of maize bran-based superabsorbent nanocomposite, *J Polym Res*, 23, 241 (2016).

Oladipo.A .A, Gazi.Mustafa, Yilmaz.Elvan : Single and binary adsorption of azo and anthraquinone dyes by chitosan-based hydrogel: Selectivity factor and Box-Behnken process design, *chemical engineering research and design*, 104, 264–279 (2015).

Orakdogan.N et Celik.T: Ion-stimuli responsive dimethylaminoethyl methacrylate/hydroxyethyl methacrylate copolymeric hydrogels: mutual influence of reaction parameters on the swelling and mechanical strength, *Journal of Polymer Research*, 23, 1-7(2016).

Osman .B , Kara.Ali, Uzun.Lokman, Beşirli.Necati, Denizli.Adil: Vinyl imidazole carrying metal-chelated beads for reversible use in yeast invertase adsorption, *Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic*, 37, 88–94 (2005).

Peppas .L et Harland .R.S : Absorbent polymer technology, *Journal of Controlled Release*; 17, 297–298 (1991).

Ramírez .E , Guillermina Burillo.S, C.Barrera-Díaz , Roa.Gabriela, Bilyeu.Bryan: Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 432–439 (2011).

Ratnamala.G. M , Shetty.K.Vidya et Srinikethan.G: Removal of Remazol Brilliant Blue Dye from Dye-Contaminated Water by Adsorption Using Red Mud: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies, *Water Air Soil Pollution*, 223, 6187–6199 (2012).

Rehmani.S ,Ahmad.Mahmood,Minhas.Muhammad.Usman,Anwar.Hina,Zangi.Imad-ud-din.Muhammad,Sohail.Muhammad: Development of natural and synthetic polymer-based semi-interpenetrating polymer network for controlled drug delivery: optimization and in vitro evaluation studies, *polymer Bulletin*, 74,737-761 (2016).

Saber-Samandamri. Samaneh , Saber-Samandari.Saeed et Gazi.Mustafai: Cellulose-graft polyacrylamide/hydroxyapatite composite hydrogel with possible application in removal of Cu (II) ions, *Reactive Functional Polymers*, 73, 1523–1530 (2013).

Samarghandi.M. R , Zarrabi. Mansur , sepehr. Mohammad Noori , Amrane. Abdeltif, Safari. Gholam .Hossein , Bashiri. Saied : Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 2, 2-10 (2012).

Samchenko .Y, Ulberg .Z et Korotych.O: Multipurpose smart hydrogel systems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 168, 247–262 (2011).

Samiee .Sara et Goharshadi.K.Elaheh: Graphene nanosheets as efficient adsorbent for an azo dye removal: kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 16-2542 **(2014)**.

Samuel .E.S.Gil et Hudson. M.: Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates, *Progress in Polymer Science*, 29, 1173–1222 **(2004)**.

Schott .H: “Swelling Kinetics of Polymers,” *Journal of Macromolecular Science*, 31, 1-9 **(1992)**.

Sebti.Houari , Fasla.Asmahane et Ould kada.Seghier.:Swelling properties of hydrogel networks of poly (methacrylic acid-cross-Nacrylate-N,N-dimethyl-N-dodecyl ammonium bromide). Application in the sorption of an industrial dye, *Der Pharma Chemica*, 7, 17-25 **(2015)**.

Shalla .H, Bhat . A .Mushtaq et Yaseen.Zahid : Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A conceptual overview, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 5938-5949 **(2018)**.

Shibayama .M et Tanaka.T: volume phase transition and related phenomena of polymer gels *Advances in Polymer Science*, 109, 1–62 **(1993)**.

Singh .B et Sharma.Vikrant: Designing galacturonic acid /arabinogalactan crosslinked poly (vinyl pyrrolidone)- co-poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) polymers: Synthesis, characterization and drug delivery application, *Polymer*; 91, 50-61 **(2016)**.

Soleymanzadeh. M , Arshadi.M, Salvacion.J.W.L, SalimiVahid. F: A new and effective nanobiocomposite for sequestration of Cd(II) ions: nanoscale zerovalent iron supported on sineguelas seed waste, *Chemical Engineering Research & Design*, 93, 696–709 **(2015)**.

Steichen. S , O'Connor. Colleen , Peppas.A. Nicholas: Development of a P((MAA-co-NVP)-g-EG) Hydrogel Platform for Oral Protein Delivery: Effects of Hydrogel Composition on Environmental Response and Protein Partitioning, *Macromolecular Bioscience*,17 **(2016)**.

Tanan .W , Panichpakdee.Jate et Saengsuwan.Sayant: Novel Biodegradable Hydrogel Based on Natural Polymers: Synthesis, Characterization, Swelling/Reswelling and Biodegradability,*European Polymer Journal*, 112, 678-687 **(2018)**.

Tang.C ,Shu.Yan, Zhang.Riqing, Li.Xin, Song.Jinfeng, Li.Bing, Zhang.Yuting, Ou.Danling: Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*, *RSC Advances*, 7, 16092-16103 **(2017)**.

Testard .F, Berthon. Laurence et Zemb.Thomas: Liquid–liquid extraction: An adsorption isotherm at divided interface, *Comptes Rendus Chimie*,10, 1034-1041 **(2007)**.

Thambi .T et Lee .Y. L. D. S : Injectable hydrogels for sustained release of therapeutic agents, *Journal of Controlled Release*, 267,57-66 **(2017)**.

Thekkedath .A , Wahib Naceur.M, Kecili. Karima, Sbai. Mohammed, Elana.Audrey , Auret.Laurent, Suty.Hervé, Machinal.Claire, Pontié.Maxime: Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration (UF) membrane fouled by a humic acid cake deposit: First step for intensification of reverse osmosis (RO) pre-treatments ,Comptes Rendus Chimie, 10, 803-812 (2007).

Weber .W et Morris.J : Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 89, 31-60 (1963).

Xu .S , Li.Hao,Ding.Huan, Fan.Zhouxiang, Pi.Pihui, Cheng.Jiang,Wen.Xiufang: Allylated chitosan-poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogel based on a functionalized double network for controlled drug release, Carbohydrate Polymers, 214, 8-14 (2019).

Yagub.M.T,Sen Kanti.Tushar et Ang.M.H: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. Water Air Soil Pollution: an international journal of environmental pollution, 223, 5267–5282 (2012).

Zhang . X, Lin.Shen ,Lu.Xiao-Qiao,Chen.Zu-liang: Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron, Chemical Engineering Journal, 163, 243–248 (2010).

Zhang .Q , Hu.M.X ,Wu.Y.M,Wang.M.M, Zhao.Y.Y,Li.T.T: Synthesis and performance characterization of poly (vinyl alcohol)-xanthan gum composite hydrogel, Reactive and Functional Polymers, 136, 34-43 (2019).

Zhang .Z-X,Zhang.Jian-Tao,Zhuo.Ren-Xi,Chu.Chih-chang: Synthesis and properties of thermosensitive, crown ether incorporated poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel, polymer, 43, 4823-4827 (2002).

Zhu. Qian et Li. Zhengkui : 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).

Zhuang .Y. T , Jiang.Rui , Wu.De-Fu,Yu.Yong-Liang,Wang.Jian-Hua: Selenocarrageenan-inspired hybrid graphene hydrogel as recyclable adsorbent for efficient scavenging of dyes and Hg²⁺ in water environment, Journal of Colloid and Interface Science, 540, 572-578 (2019).

Zkahrman.B.O^o,Acar.I et Emik.Serkan.: Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, Polym. Bull, 66, 551–570 (2011).

RESUME

L'intérêt suscité par l'utilisation des hydrogels en tant que super-absorbants dans de nombreux domaines, notamment dans le domaine environnemental où ils peuvent servir à l'élimination de nombreux polluants parmi lesquels les micropolluants organiques et les métaux toxiques issus des rejets industriels en milieu aquatique, nous a amenés à procéder à l'élaboration, à la caractérisation et à l'étude des applications potentielles d'une nouvelle série d'hydrogels à base de poly(acide méthacrylique) et de poly(N-vinylpyrrolidone). La synthèse de ces nouveaux hydrogels a été réalisée en effectuant la copolymérisation radicalaire de l'acide méthacrylique (AMA) en présence d'un co-monomère, en l'occurrence, la N-vinylpyrrolidone (NVP), sous l'action du Bisacrylamide (BAA) en tant qu'agent réticulant et en utilisant comme amorceur le persulfate de potassium (KPS) en milieu aqueux. La synthèse de ces hydrogels a été réalisée en faisant varier les taux de NVP (10%, 47.5%, 85%). Ces hydrogels ont été ensuite caractérisés par l'analyse par spectroscopie infrarouge (IR), l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par thermogravimétrie (ATG), par thermogravimétrie différentielle (DTG) ainsi que par la microscopie électronique à balayage (MEB). Après avoir étudié les propriétés de gonflement, en milieu aqueux, des hydrogels de poly (AMA-co-NVP-re-BAA), nous nous sommes intéressés à leurs applications potentielles dans le domaine environnemental en étudiant la sorption par ces réseaux, en milieu aqueux, d'un colorant industriel, en l'occurrence, le bleu de trisacrylamide X-GRL 300%, à 25°C et 37°C. Nous nous sommes également intéressés à l'évaluation de leurs capacités de sorption ou de rétention du plomb Pb (II) et du cadmium (II), en milieu aqueux. L'évaluation des capacités de sorption nous a permis de mener une étude des cinétiques et des isothermes de sorption du colorant bleu de trisacrylamide (X-GRL 300%) ainsi que des métaux Pb(II) et Cd(II) à 25°C et 37°C. Les résultats obtenus ouvrent de larges perspectives relatives à l'utilisation de ce type d'hydrogels dans de nombreuses applications et notamment dans le domaine environnemental.

Mots clés :

Hydrogel; Super-absorbant; Gonflement; Analyse thermique; Thermogravimétrie; Calorimétrie différentielle; Sorption; Colorant; Bleu de trisacrylamide (X-GRL 300%); Pb(II); Cd(II).