

INTRODUCTION GENERALE.....
1

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction.....
7

I.1 Notions de gel et d'hydrogel.....**7**

I.2 Méthodes de synthèse des hydrogels.....**9**

I.2.1 Synthèse des hydrogels par réticulation chimique.....**9**

I.2.1.1 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire amorcée par un système redox
.....**9**

I.2.1.2 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire amorcée par radiation UV.....**10**

I.2.1.3 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire par décomposition thermique
d'un
amorceur.....**11**

I.2.1.4 Réticulation chimique par réaction de polycondensation**12**

I.2.2 Synthèse des hydrogels par réticulation physique.....**12**

I.2.2.1 hydrogels formés à la suite d'interactions hydrophobiques.....**13**

I.2.2.2 hydrogels formés par des interactions de Van der Waals**13**

I.2.2.3 hydrogels formés par des Interactions de type colloïdales.....**14**

I.2.2.4 hydrogels formés par des liaisons hydrogènes.....**15**

I.3 Méthodes de caractérisation des hydrogels.....**16**

I.3.1 Caractérisation structurale.....**16**

I.3.1.1 Spectroscopie d'adsorption infrarouge.....**16**

I.3.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13**18**

I.3.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)**18**

I.3.3 Caractérisation morphologique des hydrogels**19**

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HYDROGELS DE POLY (AMA-re-ADAB)

II. Synthèse et caractérisation d'hydrogels à base de bromure d'ammonium de N-diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle (ADAB).....	25
II.1 Préparation d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).....	25
II.2 Caractérisation structurale des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).....	27
II.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	27
II.2.2 Analyse par résonance magnétique nucléaire du carbone 13.....	31
II.2.3 Caractérisation morphologique des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).....	33
II.2.4 Calorimètre différentiel à balayage (DSC) de poly (AMA-re-ADAB)	34
II.3 Conclusion.....	35

CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS DE GONFLEMENT D'HYDROGELS DE POLY (AMA-re-ADAB)

III. Introduction	39
III.1 Propriétés de gonflement.....	39
III.1.1 Taux de gonflement en poids des hydrogels	39
III.1.2 cinétique de gonflement	44
III.2 Conclusion	61

CHAPITRE IV : ÉVALUATION ET ÉTUDE DES CAPACITÉS DE SORPTION COLORANTS ROUGE DE BEMACIDE, ORANGE DE METHYLE ET BLEU DE METHYLE

IV. Introduction	66
------------------------	----

IV.1 Généralités sur les colorants	66
IV.1.1 Les Colorants et l'environnement	67
IV.1.2 Traitement des Colorants	67
IV.1.3 Etude de la sorption des colorants.....	68
IV.2 Etude de la sorption des colorants rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).....	72
IV.2.1 Capacités de sorption du rouge de bémacide par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).....	72
IV.2.2 Etude des capacités de sorption du colorant orange de méthyle par les hydrogels de poly(AMA-re-ADAB).....	80
IV.2.3 Etude de la sorption du bleu de méthyle par les hydrogels de poly(AMA-re-ADAB)	89
IV.2.4-Influence de la structure du colorant sur la sorption	95
IV.3 Conclusion.....	96

CHAPITRE V : CINÉTIQUE DE SORPTION DU ROUGE DE BEMACIDE, ORANGE DE METHYLE ET BLEU DE METHYLE

V. Introduction.....	102
V.1 Rappel bibliographique.....	102
V.1.1- Modèle cinétique de pseudo ordre 1.....	102
V.1.2 Modèle cinétique de pseudo-ordre 2	104
V.2 Cinétiques de sorption des colorants : rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle.....	106
V.2.1 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption du rouge de bémacide	106
V.2.2 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption du rouge de bémacide	110

V.2.3 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption de l'orange de méthyle	114
V.2.4 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption de l'orange de méthyle	118
V.2.5 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption du bleu de méthyle	122
V.2.6 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption du bleu de méthyle	126
V.3 Conclusion	130
CONCLUSION GENERALE	132
PARTIE EXPERIMENTAL.	138
ANNEXES	146

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes de pollution de l'environnement ont suscité une inquiétude croissante de l'homme à la suite de l'augmentation du développement industriel et urbain. Parmi les nombreux produits industriels susceptibles de jouer le rôle d'agents polluants, les colorants industriels constituent un problème majeur de pollution. De nos jours, plus de cent mille sortes de colorants commerciaux sont utilisés et plus de 9 millions de tonnes de colorants sont produites chaque année (Jiang et coll. **2014**). En conséquence, une quantité considérable des eaux usées contient ces colorants. Les colorants sont devenus les premiers contaminants dans les eaux usées (Panic et Velickovic. **2014**). La présence de très petites quantités de colorants dans l'eau (moins de 1 ppm pour certains colorants) est intolérable (Chen et coll. **2010**). Ainsi, parmi les éco-systèmes subissant ce type de pollution on peut citer, en particulier, les cours d'eau à travers le monde industrialisé qui sont pollués par des colorants organiques émanant des effluents d'eaux usées provenant d'activités industrielles diverses telles que l'industrie du textile, du cuir, du papier, de l'impression, du colorant, du plastique ainsi que les industries pharmaceutiques (Ai et Li. **2013** ; Kayranli. **2011**). Parmi les nombreux colorants actuellement en usage à travers le monde, l'orange de méthyle (OM) est l'un des colorants anioniques qui a été largement utilisé dans les industries du textile, de l'impression, du papier, dans les industries alimentaires et pharmaceutiques ainsi que dans les laboratoires de recherche (Mittal et coll. **2007**). Le bleu de méthyle (BM) est l'un des colorants les plus couramment utilisés pour le bois, la soie et le coton (Shao et coll. **2014**). L'élimination du milieu aqueux de ces colorants qui sont toxiques est impérative.

Ainsi de nombreuses méthodes d'élimination des colorants ont été mises au point parmi lesquelles on peut citer la coagulation et la floculation (Szygula et coll. **2009**), la séparation membranaire (Ciardelli et coll. **2001**), l'oxydation ou le couronnement (Muthukumar et Selvakumar. **2004**), l'électro-coagulation (Alinsafi et coll. **2005**) et l'adsorption (Dural et coll. **2011**) Au cours de la dernière décennie, l'adsorption s'est avérée une méthode efficace et économique pour l'élimination des colorants des eaux usées en ayant recours à de nouveaux matériaux tels que les hydrogels qui possèdent un pouvoir de sorption important vis-à-vis des colorants (Vecino et coll. **2015**).

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels qui peuvent être obtenus par copolymérisation de monomères ayant des groupes fonctionnels ou par modification chimique de polymères précurseurs (Maya et Svec. **2013** ; Wang et coll. **2013**) Ces hydrogels sont

généralement des matériaux réticulés hydrophiles porteurs de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, amines, hydroxyles, etc.) qui sont donc capables d'absorber de grandes quantités d'eau (Osmanet coll. **2005**; Ramírez et coll. **2011**)

Les hydrogels qui sont insolubles en milieu aqueux et organique (Sabaa et coll. **2012**), peuvent être classés selon le type de réticulation mis en jeu: ceux qui sont chimiquement réticulés se composent de chaînes macromoléculaires reliées par des liaisons covalentes et ceux qui sont physiquement réticulés 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**). Les hydrogels formés à la suite d'une réticulation physique subissent souvent une dégradation résultant du stress de gonflement dans un solvant alors que les hydrogels formés chimiquement restent intacts avec, néanmoins, des liaisons covalentes qui peuvent être coupées sous l'action de certains traitements (Hennink et van Nostrum. **2002** ; Rao et Taguchi. **2011**).

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 la matrice vitreuse de l'hydrogel séché (Saber-Samandamri et coll. **2013**). Par conséquent, les hydrogels poreux qui sont des polymères hydrophiles structurellement réticulés sont capables d'absorber des quantités considérables d'eau au cours de périodes de temps relativement courtes (Mahdavinia et coll. **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 coll. **2011**). En milieu acide, par exemple, les groupes amino protonés de certains hydrogels se repoussent, ce qui favorise le gonflement de ces derniers (Samuel et Hudson. **2004**). Pour mieux comprendre la dynamique de gonflement et de sorption des colorants par ces matériaux, beaucoup d'auteurs se sont intéressés à l'étude de la thermodynamique et de la cinétique de sorption (R. Gong et al. **2008** ; Wei Cao et al. **2014** ; B.H. Hameed et al. **2008**; B. Mandal et S. K. Ray **2015**) ainsi que des isothermes de sorption (G. McKay et al. **2014**).

Ainsi, l'intérêt suscité par les agents absorbants à base de réseaux tridimensionnels, nous a incités à préparer une série d'hydrogels porteurs de groupements fonctionnels anioniques et cationiques à base d'acide méthacrylique (AMA) et d'ammonium quaternaire, en l'occurrence, le bromure d'ammonium de N-diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle (ADAB), en adoptant la méthode de synthèse par copolymérisation radicalaire, en utilisant, comme amorceur l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et en faisant varier le taux d'ADAB (1, 10, 20, 50,

80, 90, 99 %), Ces hydrogels ont été ensuite caractérisés par IR, RMN , DSC et par microscopie à balayage (MEB).

Afin d'étudier leurs applications potentielles en tant qu'agents absorbants, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de gonflement de ces hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), 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 de l'environnement, notamment dans celui du traitement des eaux polluées, en étudiant leurs capacités de sorption vis-à-vis de trois colorants : un colorant de type cationique, en l'occurrence, le rouge de bémacide et deux colorants anioniques, à savoir, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle.

Enfin, pour mieux appréhender les processus de sorption de ces colorants, nous nous sommes intéressés à l'étude des cinétiques de sorption de ces derniers.

La thèse est, ainsi, composée de cinq chapitres dont le premier porte sur quelques rappels bibliographiques concernant les hydrogels, notamment leurs méthodes de synthèse et de caractérisation.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation des hydrogels

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du gonflement des hydrogels dans l'eau distillée à différents pH et à température ambiante.

Le quatrième chapitre porte sur l'évaluation et l'étude des capacités de sorption des colorants rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle.

Le cinquième chapitre concerne les cinétiques de sorption des colorants : rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle.

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

References

- P. Jiang et al: An easily sedimentable and effective TiO₂ photocatalyst for removal of dyes in water, *Separation and Purification Technology*, 122, 128–132 (2014)
- V.V. Panic et S.J. Velickovic: Removal of model cationic dye by adsorption onto poly (methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis *SeparationPurificationTechnology*,122,384–394 (2014)
- S. Chen et al: Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination*, 252, 149–156 (2010)
- L. Ai et L. Li, Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process, *Chemical Engineering Journal*, 233, 688–695 (2013)
- B. Kayranli: Adsorption of textile dyes onto iron based water works sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 173, 782–791 (2011)
- A. Mittal et al: Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials, *journal of hazardous materials*, 148, 229–240 (2007) Y.
- Shao, et al: Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 429, 25–33 (2014)
- A. Szygula et al: Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation flocculation using chitosan, *Journal of Environmental Management*, 90, 2979–2986 (2009)
- G. Ciardelli et al: Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31 189–197 (2001)
- M. Muthukumar et N. Selvakumar, Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, *Dyes Pigments*, 62 221–228 (2004)
- A. Alinsafi et al: Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461–470 (2005)
- M.U. Dural et al: Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanic* (L.) deadleaves: kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 168, 77–85 (2011)
- X. Vecino et al: Study of the physical properties of calcium alginate hydrogel beads containing vineyard pruning waste for dye removal, *Carbohydrate Polymers*, 115, 129–138 (2015)

F. Maya et F. Svec: Porous polymer monoliths with large surface area and functional groups prepared via copolymerization of protected functional monomers and hyper crosslinking. *Journal of Chromatography, A* 1317, 32-38(2013)

D.K. Wang et al: FT-IR characterization and hydrolysis of PLA-PEG-PLA based copolyester hydrogels with short PLA segments and a cytocompatibility study, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 51, 5163-5176(2013)

B. Osman et al: Vinyl imidazole carrying metal-chelated beads for reversible use in yeast invertase adsorption, *Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic*, 37, 88–94(2005)

E. Ramírez et al: Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 432–439 (2011)

M.W. Sabaa et al: Crosslinked poly (vinyl alcohol)/carboxymethyl chitosan hydrogels for removal of metal ions and dyestuff from aqueous solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 3459– 3469 (2012)

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

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

Z.Rao et T.Taguchi Unusual in vitro degradation behavior of physically cross-linked liposome gel network, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1111 -1117(2011)

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

G.R. Mahdavinia et al: 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)

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

Y Samchenko et al: Multipurpose smart hydrogel systems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 168, 247–262 (2011)

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

R. Gong et al : Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique, *Bioresource Technology*, 99 4510–4514 (2008)

Wei Cao et al : Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 2603–2609 **(2014)**

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

B. Mandal et S. K. Ray b : 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*, 000 1–15 **(2015)**

G. McKay et al : Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: Fractional theoretical capacity & error analysis, *Chemical Engineering Journal*, 251 236–247 **(2014)**

CHAPITRE I :
RAPPELS
BIBLIOGRAPHIQUES

I. INTRODUCTION

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels insolubles dans l'eau et doués d'un grand pouvoir absorbant vis-à-vis de ce solvant. En effet, ils peuvent parfois contenir jusqu'à 99% d'eau dans leur forme finale. Cette propriété caractéristique a permis à ces matériaux de donner lieu à des applications dans de nombreux domaines (Song et coll.2011) tels que l'industrie pharmaceutique (Bhattarai et coll.2010), le domaine des techniques séparatives à base de systèmes membranaires (Hoch. 2003) et notamment dans le domaine environnemental en tant que super-absorbants des dépolluants (adsorption spécifique des colorants) (Liu et coll. 2010).

Avant d'aborder la synthèse et la caractérisation des hydrogels, il est utile de faire un rappel bibliographique sur la synthèse et les propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

I.1 Notions de gel et d'hydrogel

Un gel est formé de chaînes polymères qui sont connectées entre elles par l'intermédiaire de nœuds de réticulation, formant alors ce qu'on appelle un réseau tridimensionnel selon la figure I.1

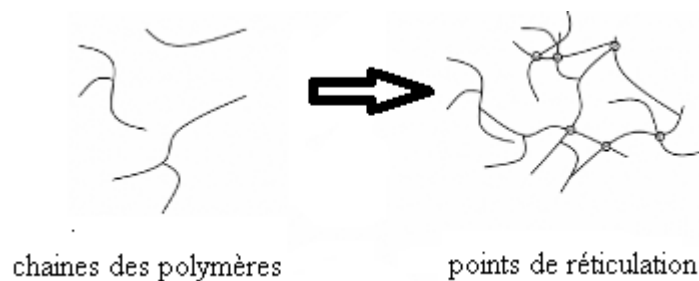


Figure I.1 : *Chaînes de polymère formant par des points de réticulation un gel.*

Cette connexion entre chaînes polymères peut être de deux sortes, permanente (Sahiner.2013) (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, enchevêtrements...) ce qui permet de différencier deux grands types de gels : les gels physiques et chimiques.

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant

Dans le cas d'un hydrogel, ce solvant est l'eau) (Zhao et coll.2005).

Ce gonflement peut atteindre des proportions importantes puisqu'il peut représenter jusqu'à 90% en poids de l'hydrogel ^[6](voir la figure I.2).

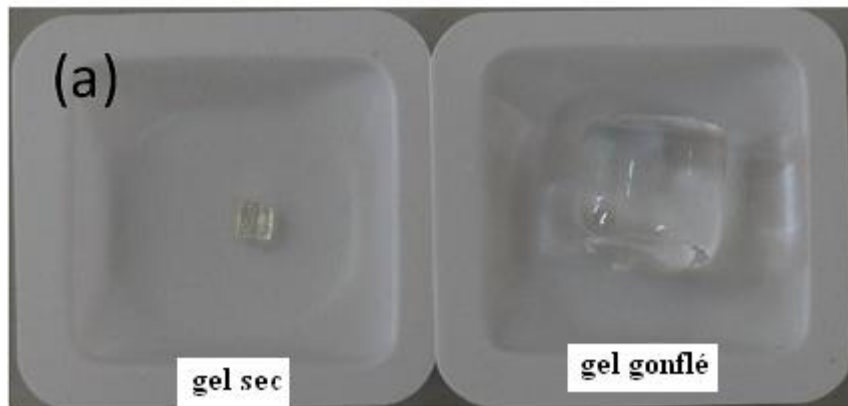


Figure I.2 : *Gonflement d'un hydrogel dans une solution aqueuse*

Les hydrogels qui sont capables de gonfler dans un environnement aqueux ont suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années. Les propriétés de ces matériaux ont amené certains scientifiques à leur accorder la dénomination de matériaux « intelligents » (Peppas et coll. 1986). En effet, de par leurs propriétés caractéristiques telles que le gonflement dans l'eau, ces matériaux s'avèrent être biocompatibles et non toxiques. De plus, ces derniers sont caractérisés par leur capacité à « réagir ou répondre » à une variété de changements dans leur milieu environnemental, c'est-à-dire qu'ils sont sensibles aux variations de paramètres tels que le pH (Ratner et Hoffman. 1976), la température, la force ionique, l'intensité lumineuse, le champ électromagnétique, la présence et la concentration de certains produits chimiques (Kumar et coll. 2007). Ces propriétés ont ainsi permis à ces hydrogels de donner lieu à de nombreuses applications notamment dans le domaine biomédical et environnemental.

Cette expansion ou gonflement d'un réseau tridimensionnel peut être exprimé par le taux de gonflement en volume ou en poids. Le taux de gonflement en poids d'un hydrogel est défini selon l'équation (I.1) (Zhang et coll. 2002 ; Inoue et coll. 1997).

$$q = \frac{m_{hg}}{m_{hs}} \quad (\text{I.1})$$

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

m_{hs} : masse de l'hydrogel à l'état sec

I.2 Méthodes de synthèse des hydrogels

Différentes méthodes de préparation des hydrogels ont été développées en utilisant des systèmes de réticulation chimiques ou physiques (André et coll. 2013)

I.2.1 Synthèse des hydrogels par réticulation chimique

Les hydrogels peuvent être synthétisés par réticulation chimique en ayant recours à la polymérisation (Hennink et Nostrum. 2002) radicalaire de monomères vinyliques ou d'un macro-monomère en présence d'un agent réticulant multifonctionnel (fonction vinylique) ou d'un bis-macro-monomère (Agostini et Hutchings. 2013) sous l'action d'un amorceur physique ou chimique. La figure I.3 illustre cette méthode de réticulation par voie chimique (Hoffman. 2002).

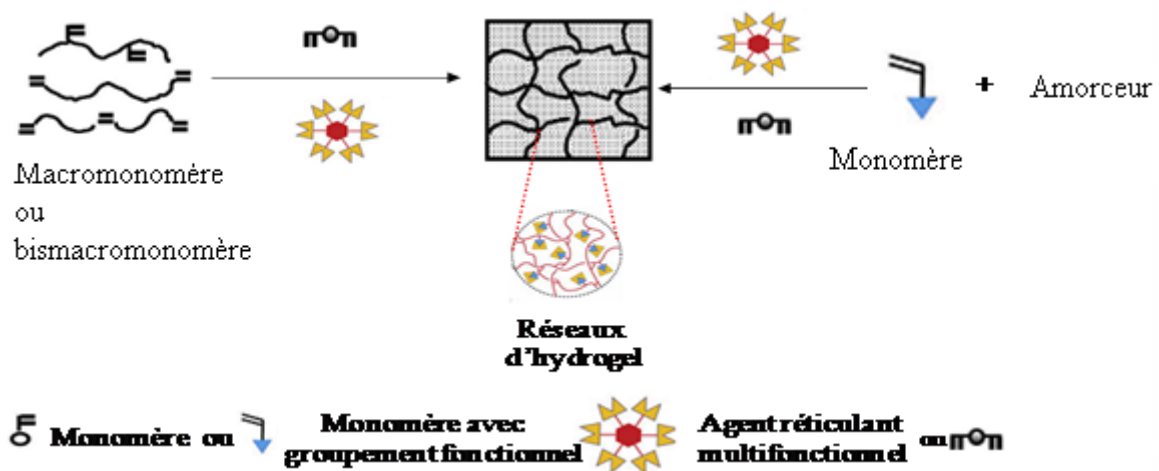


Figure I.3 : Synthèse des hydrogels par polymérisation radicalaire (Ganapati et coll. 2010; Mandalet gladysz. 2010)

I.2.1.1 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire amorcée par un système redox

Chen et coll. 2009 ont élaboré de nouveaux hydrogels semi-interpénétrés (IPN semi-) à base de kappa-carraghénane (KC), extrait d'algues rouges (Ghannam et coll. 2013), greffé par un mélange de polymères de poly (acide méthacrylique) (PAMA) et de poly (N, N diéthylacrylamide) (PDEA) en utilisant comme amorceur du persulfate d'ammonium et de la N,N,N',N'-tetraméthylethylenediamide comme accélérateur de réaction à 25 °C (figure I.4)

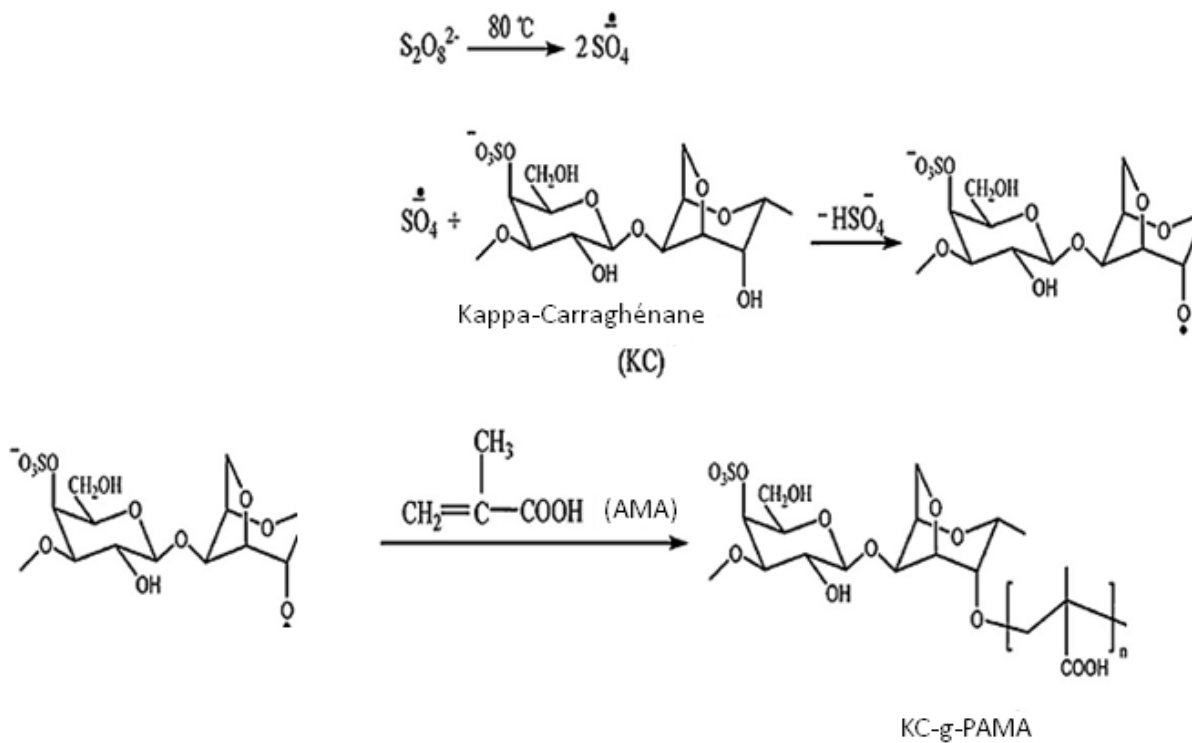
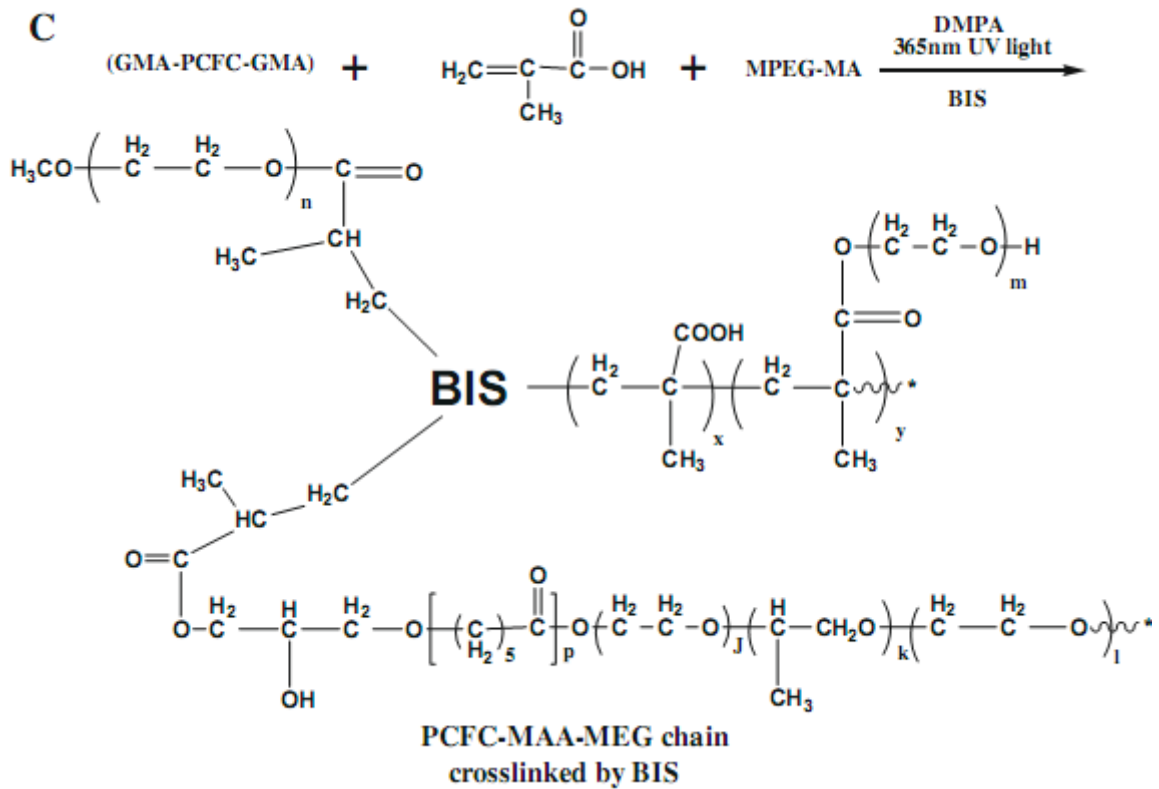


Figure I.4: schéma réactionnel de synthèse d'un hydrogel de poly (KC-g-PMAA/PDEA)

I.2.1.2 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire amorcée par radiation UV

Wang et coll. **2010** ont synthétisé un hydrogel, biodégradable et sensible au pH, à base de poly (ϵ -caprolactone) (PCL), Pluronic (Poloxamère), et d'acide méthacrylique (MAA) en utilisant un amorçage radicalaire par UV (voir figure I.5)



-*N,N*-méthylène-bis-acrylamide (**BIS**)

- acide méthacrylique(**MAA**)

-poly (éthylène glycol) méthyl étherméthacrylate (**MPEGMA**).

- méthacrylate de glycidyle(**GMA**)

-diméthylamino pyridine (**DMAP**)

-polychlorofluorocarbone (**PCFC**)

Figure I.5: Synthèse d'un hydrogel de poly (CFC-AMA-MEG).

I.2.1.3 Réticulation chimique par polymérisation radicalaire par décomposition thermique d'un amorceur

Liu et coll. **2009** ont étudié la copolymérisation radicalaire, de l'acide acrylique (AAC) et du méthylène de bis-acrylamide, amorcée par décomposition thermique de l'AIBN à 60°C dans le THF (Voir figure **I.6**).

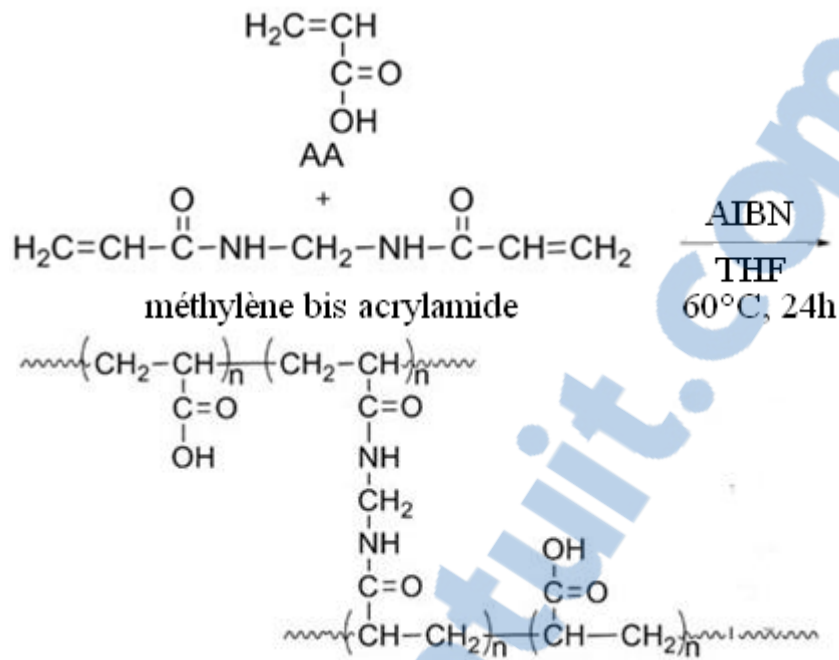


Figure I.6 : Synthèse d'hydrogels par décomposition thermique d'un amorceur .

I.2.1.4 Réticulation chimique par réaction de polycondensation

Lu et Coll.2009 ont montré que la réticulation chimique peut aussi avoir lieu par polycondensation en faisant varier le pH ou la force ionique. Ainsi, en faisant réagir le poly(alcool vinylique) avec le poly(acide acrylique), par variation du pH, ils ont réussi à préparer un réseau tridimensionnel (figure I.7) :

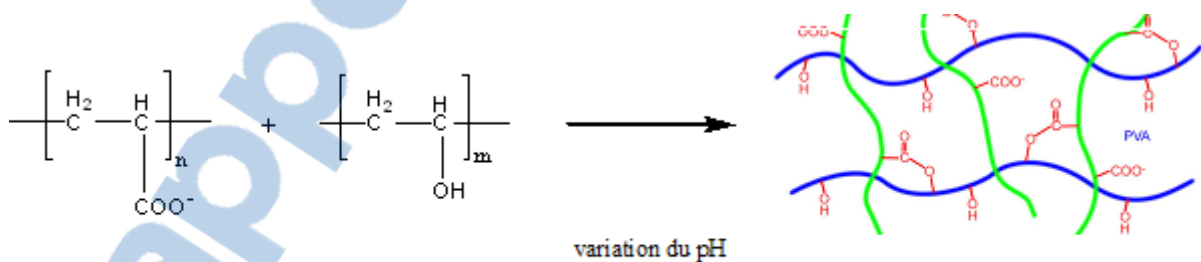


Figure I.7: Méthode de synthèse d'hydrogels par réaction de polycondensation

I.2.2 Synthèse des hydrogels par réticulation physique

Un hydrogel physique est un réseau tridimensionnel formé physiquement, c'est-à-dire que les nœuds de connexions ou nœuds de réticulation sont, dans ce cas, non permanents car ils sont dus à des interactions physiques (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, etc...) (Moreno et coll.2015) .Les nœuds de réticulation dépendent donc directement des états

thermodynamiques et mécaniques du gel (Pan et coll. **2015**), ce qui induit donc une réversibilité de la gélification (Kelarakis et coll.**2014**). Il est ainsi utile d'améliorer les propriétés de gonflement et de dégonflement (Tang et coll.**2014**).

I.2.2.1 hydrogels formés à la suite d'interactions hydrophobiques

Liu et coll.**2007** ont préparé un copolymère par copolymérisation radicalaire, amorcée par UV, du 2-Ethyle hexyle acrylate(AAEHE) hydrophobe avec le co-monomère Acide méthacrylique (AMA), en utilisant comme solvant le diméthyle formamide (DMF). Le copolymère obtenu a été appliqué comme matrice à libération contrôlée de médicaments. Selon le pH du milieu, les segments hydrophobes(AAEHE) s'associent par interaction hydrophobique pour former des nœuds de réticulation ou se séparent. Cette réversibilité dans la formation du gel a été appliquée à la libération contrôlée (voir la figure **I.8**).

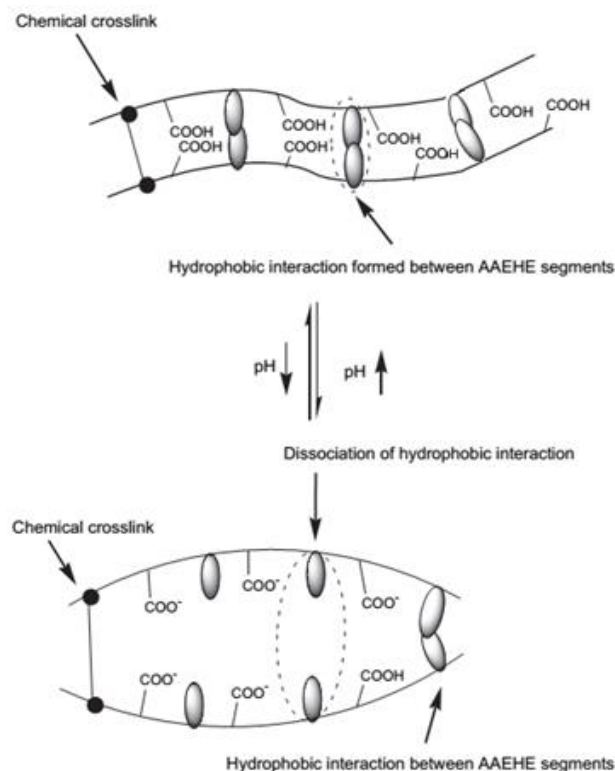


Figure I.8: Méthode de synthèse d'hydrogels par interactions hydrophobiques

I.2.2.2 hydrogels formés par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals

Anirudhan et Rejeena. **2013** ont préparé un composite super-absorbant à composants multiples, en l'occurrence, le poly (acide vinyle sulfonique -co-acide méthacrylique) -g-magnétite/nanocellulose (Cellulose du bois) ou (poly (AMA-co-VSA)-g-MNCC) par réticulation physique avec de la magnétite (voir figure **I.9**).

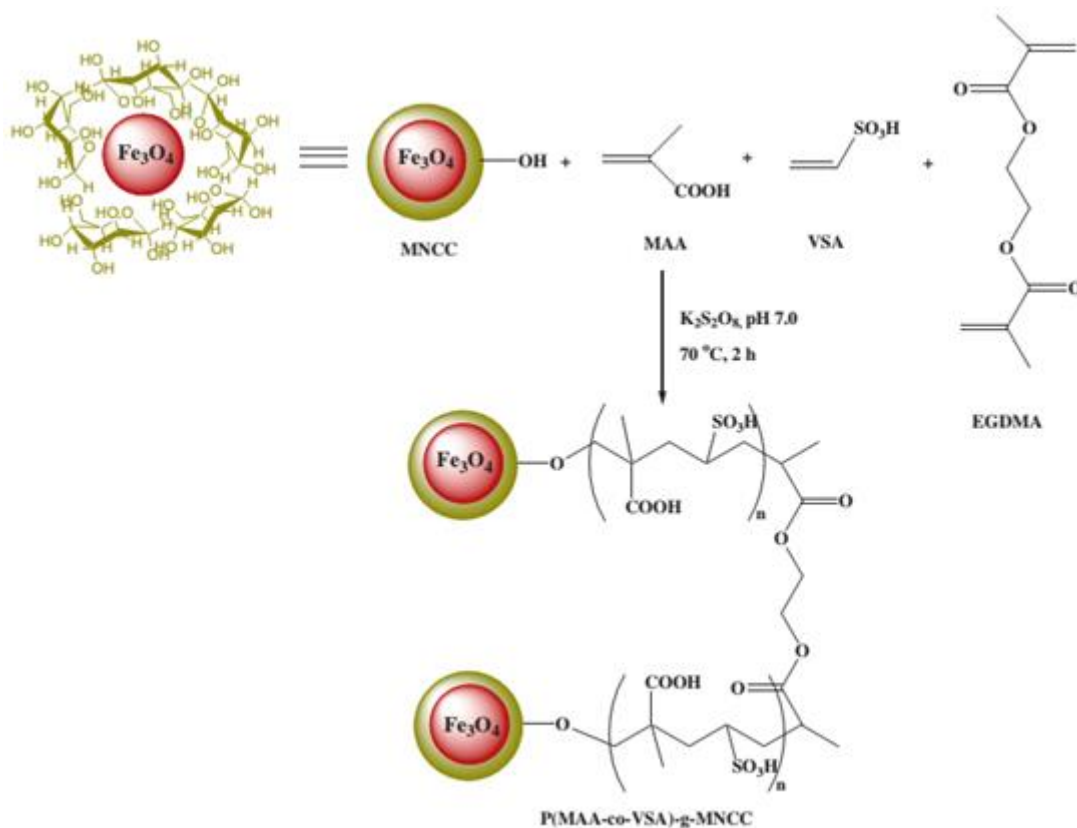


Figure I.9 : Exemple d'hydrogel physique formé par des interactions de Van der Waals

I.2.2.3 hydrogels formés par des Interactions de type colloïdales

En utilisant la polymérisation en microémulsion, Sahiner et coll.2011 ont réussi à synthétiser un polymère à base de nanoparticules magnétiques à partir d'un mélange d'acide méthacrylique et d'acrylonitrile, en utilisant comme tensio-actif cationique le bromure d'héxadécyletriméthyle ammonium (CTAB) et comme agent réticulant l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA). La réaction a été amorcée par le peroxy disulfate d'ammonium (APS). Ce type de matériau composite est utilisé dans la libération contrôlée de médicaments dans le domaine biomédical ou dans l'élimination de contaminants organiques (figure I.10).

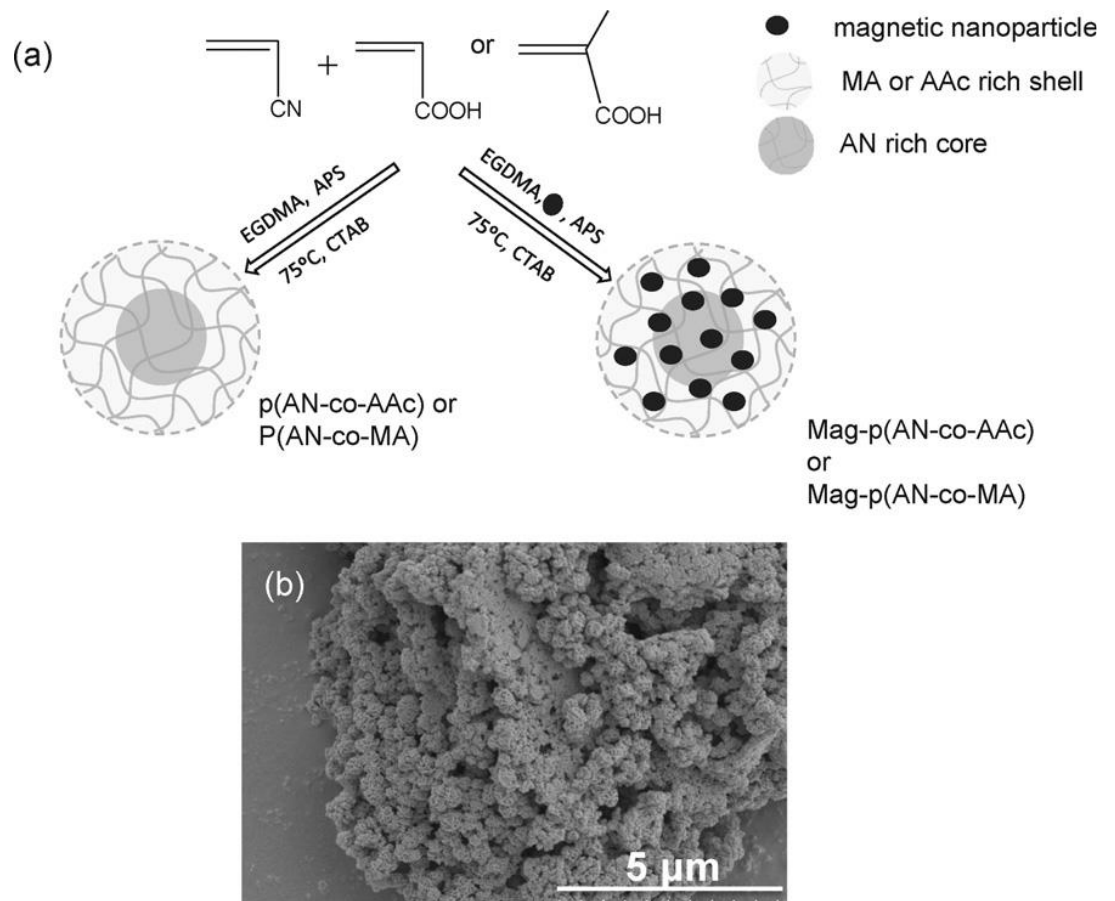


Figure I.10 : (a)-Représentation schématique de la synthèse d'un matériau composite de poly (AN-co-MA/AAc) contenant des particules magnétiques (AN-co-MA) ou p (AN-co-AAc).

(b)- MEB de nanoparticules de poly (AN-co-AAc)

I.2.2.4 hydrogels formés par des liaisons hydrogènes

Les hydrogels physiques peuvent également se former par des interactions de type liaison hydrogène (Lowman et Peppas. **1997**). C'est le cas, par exemple, des hydrogels à base d'acide méthacrylique pour lesquels il ya formation de liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques. À pH élevé, il ya déprotonation des groupements carboxyliques et formation de groupements carboxylates qui s'écartent à la suite de la répulsion des charges (Kowalczyk et coll. **2015**). (Voir figure I.11). **Figure I.11:** Formation d'hydrogel physique par des interactions ionique et par liaison hydrogène (Wang et coll. **2010**)

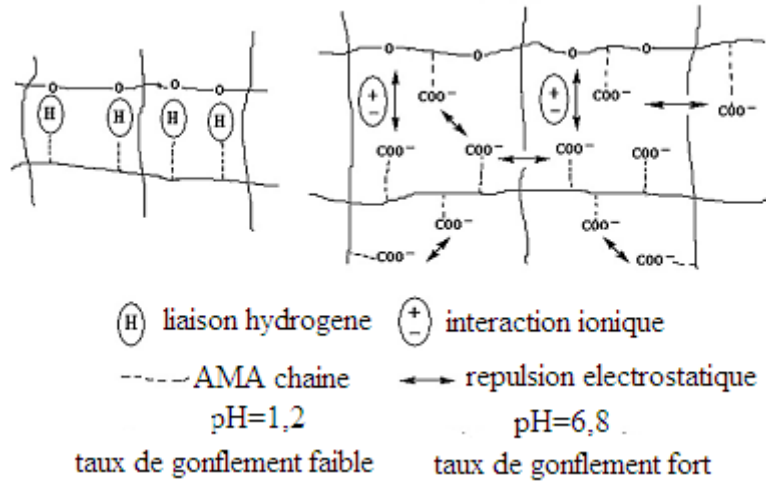


Figure I.11: Formation d'un hydrogel physique par des interactions ioniques et par des liaisons hydrogène (Wang et coll.2010)

I.3 Méthodes de caractérisation des hydrogels

Parmi les nombreuses méthodes de caractérisation des hydrogels qui ont été mises en œuvre par les chercheurs, nous pouvons citer celles qui ont pour rôle la mise en évidence, soit la de la nature structurale de ces hydrogels en ayant recours à la spectroscopie infrarouge (FTIR) et à la résonance magnétique nucléaire (carbone13 et proton), soit de leur morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), soit de leur comportement thermique par calorimètre différentielle à balayage (DSC) ou par analyse thermogravimétrique (ATG). (Baysal et coll. 2013)

I.3.1 Caractérisation structurale

I.3.1.1 Spectroscopie d'adsorption infrarouge

Chen et coll.2009 ont confirmé la structure des hydrogels à base de polymères semi-interpénétrés (IPN) de poly (kappa Carraghénane-g-poly (acide méthacrylique)) et de poly (N, N-diéthylacrylamide) (KC-g-PMAA/PDEA), par analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) pour mettre en évidence la présence des différents groupements fonctionnels. Les spectres IR sont présentés dans la figure I.12.

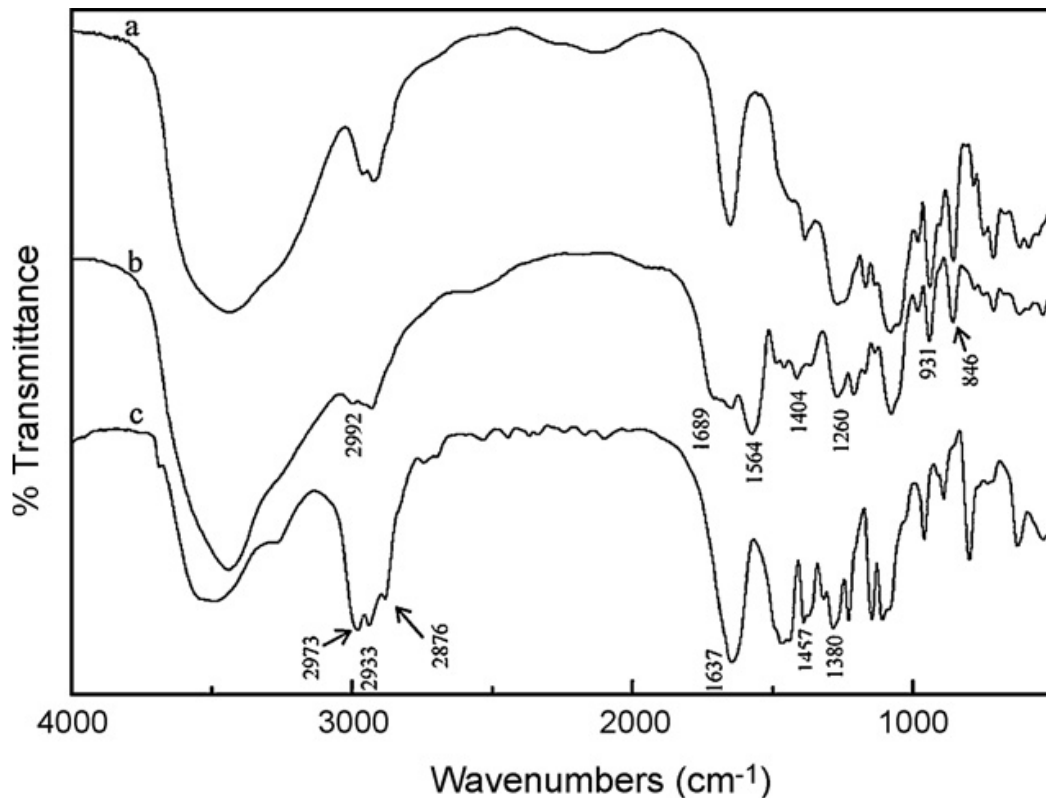


Figure I.12 : Spectres FTIR d'hydrogels.

(a)-Kappa-Carragénane (KC)

(b)- (KC-g-PAMA)

(c)- (KC-g-PAMA/PDEA)

La structure du copolymère (KC-g-PAMA) a été confirmée grâce à la mise en évidence des bandes relatives au KC ainsi qu'aux greffons de polyacide méthacrylique. Ce dernier montre trois nouvelles bandes d'absorption caractéristiques à 1689, 1564 et 1404 cm^{-1} qui ont été attribuées aux vibrations d'élongation du carbonyle et du carboxylate. Les bandes observées à 846, 931 et 1260 cm^{-1} ont été attribuées au d-galactose-4-sulfate-3,6-anhydro-d-galactose. Une large bande située à 3435 cm^{-1} correspond à la vibration de valence des groupes-OH de KC. Le spectre de l'hydrogel à réseau de polymères semi-interpénétrés (semi-IPN)(KC-g-PMAA/PDEA) montre une bande typique de l'amide qui apparaît à 1637 cm^{-1} , des bandes d'absorption à 2973, 2933 et 2876 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation des groupes CH_3 et CH_2 .

I.3.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13

Irani et coll.2013 ont préparé un hydrogel composite super-absorbant par polymérisation en émulsion. Ce dernier a été préparé à partir de l'acide acrylique (AA) en présence d'une montmorillonite modifiée (OMMT) et de Polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE). La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13(RMN¹³C), à l'état solide, a été effectuée pour confirmer la structure de cet hydrogel. Le spectre est représenté dans la figure I.13.

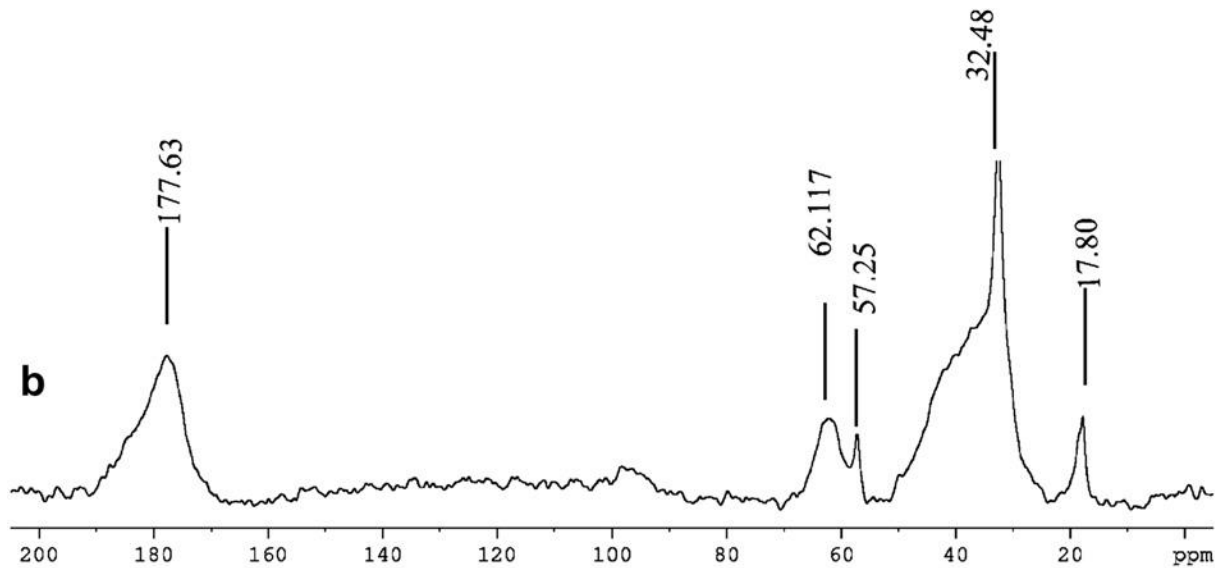


Figure I.13: Spectres RMN ¹³C à l'état solide de l'hydrogel de poly (LLDPE-g-PAA).

D'après ces auteurs, le signal large de 30 à 50 ppm a été attribué aux atomes de carbone des groupes CH et CH₂ du poly acide acrylique. Le groupement carbonyle de l'acide acrylique donne un signal à 177,63 ppm et celui du groupement ester du greffon(LLDPE) apparaît à 62.11 ppm. Enfin, la présence de signaux à 57,25 et 17,80 ppm a été attribuée aux groupes CH₂ et CH₃ de l'éthanol résiduel piégé dans l'hydrogel.

I.3.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Haiyong et coll.2009 ont synthétisé un hydrogel de [poly (acrylamide-co-acide acrylique)/poly acrylamide] à partir d'un mélange de poly (acrylamide-co-acide acrylique) et de poly acrylamide. Cet hydrogel super poreux correspond à un réseau de polymères interpénétrés (IPN). Le poly (acrylamide(AM)-co-acide acrylique (AA) a été préparé par amorçage par un système redox à base d'ammonium persulfate (APS). Les thermogrammes (DSC) des polymères sont présentés dans la figure I.14.

Les thermo-grammes (DSC) des polymères sont présentés dans la figure **I.14**.

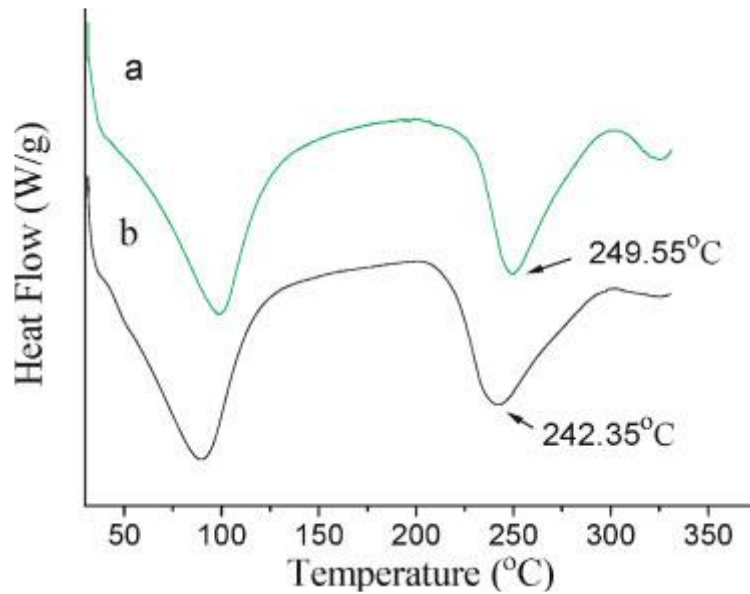


Figure I.14: *Thermo-grammes (DSC):*

(a) *poly (acrylamide-co-acide acrylique)*

(b) *polyacrylamide superporous*

D'après la figure **I.14**, les thermogrammes DSC de ces hydrogels montrent deux pics endothermiques : le premier appartient à l'évaporation de l'eau de l'air absorbée par les hydrogels, le second appartient à la fusion de l'hydrogel. La température de fusion (T_f) du poly (acrylamide-co-acide acrylique), qui se situe à environ 250°C, est supérieure à celle de l'hydrogel de poly (acrylamide-co-acrylic acid)/ polyacrylamide (Aisawa.1967 ; Lee et Wu. 1997).

I.3.3 Caractérisation morphologique des hydrogels

La microscopie électronique à balayage a permis le développement de procédés de microphotographies électroniques des surfaces ainsi que des coupes transversales des hydrogels (Chen et coll.2009), dans le but d'étudier les morphologies structurales de leur surfaces externes et internes (Jin et coll.2006). Ainsi, la structure de surface d'un hydrogel peut permettre la détermination de la taille des pores (hydrogel super poreux, non poreux, peu poreux)(Chen et coll.1999).

Vesna et coll.2013 ont préparé des hydrogels de poly (acide méthacrylique) en faisant varier le degré d'ionisation des groupes carboxyliques de 0 % (PMAA / 0) à 80%(PMAA/80).Ces derniers ont été synthétisés en raison de leur potentiel de sorption des colorants cationiques. Les morphologies de ces hydrogels sont présentées dans la figure **I.15**

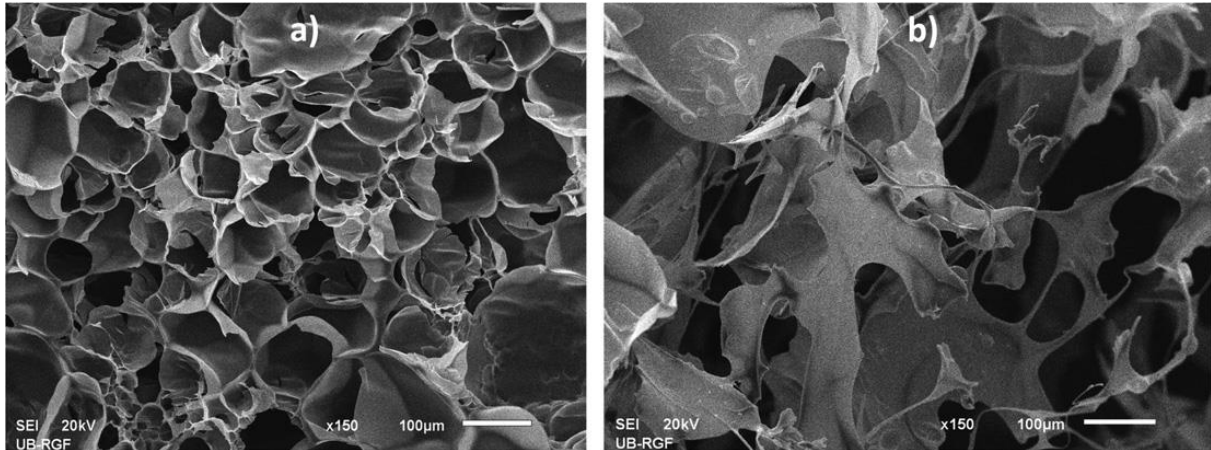


Figure I.15: *Microscopie électronique à balayage d'hydrogels de poly(acide méthacrylique) :*

(a) PMAA / 0

(b) des hydrogels PMAA/80

Références

- J.Song et al: Poly(N-vinylpyrrolidone)-grafted poly(N-isopropylacrylamide) copolymers: Synthesis, characterization and rapid deswelling and reswelling behavior of hydrogels, *Polymer*, 52, 2340-2350 (2011)
- N.Bhattacharai et al : Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62, 83-99 (2010)
- G. Hoch: Permeability and diffusivity for water transport through hydrogel membranes, *Journal of Membrane Science*, 214, 199-209 (2003)
- Y .Liu et al : Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites, *Journal of Environmental Sciences*, 22, 486-493 (2010)
- N.Sahiner : Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis, *Progress in Polymer Science*, 38, 1329– 1356 (2013)
- Y. Zhao et al: Superabsorbent hydrogels from poly (aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties, *Polymer*, 46, 5368–5376 (2005)
- N.A. Peppas, A.G. Mikos: Preparation methods and structure of hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 1, 2–23 (1986)
- B.D. Ratner, A.S. Hoffman: *Hydrogels for Medical and Related Applications*, American Chemical Society, Washington, 1, 1–3 (1976)
- A. Kumar et al: Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications, *Progress Polymer Science*, 32, 1205–1237 (2007)
- z.zhang et al: Synthesis and properties of thermosensitive, crown ether incorporated poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel, *polymer*, 43, 4823-4827 (2002).
- T.Inoue et al: A hydrophobically-modified bioadhesive polyelectrolyte hydrogel for drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 49, 167–176 (1997).
- R.André et al: Dual-network hydrogels based on chemically and physically crosslinked chitosan/chondroitin sulfate, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 1662-1671 (2013)
- W. Hennink et C. Nostrum: Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 13–36 (2002)
- S.Agostini et L.R. Hutchings: Synthesis and temperature gradient interaction chromatography

of model asymmetric star polymers by the “macromonomer” approach, *European Polymer Journal*, 49, 2769-2784 (2013)

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

Ganapati et al: Selective oxidation of methyl mandelate to methyl phenyl glyoxylate using liquid–liquid–liquid phase transfer catalysis, *Chemical Engineering journal*, 156, 328-336 (2010).

D. P. Mandal et A. J. Gladysz : Syntheses of Fluorous Quaternary Ammonium Salts and their Application as Phase Transfer Catalysts for Halide Substitution Reactions in Extremely Nonpolar Fluorous Solvents, *Tetrahedron*, 66, 1070-1077 (2010)

J. Chen et al : Synthesis and characterization of thermo- and pH-sensitive kappa-carrageenan-g-poly(methacrylic acid)/poly(*N,N*-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogel, *Materials Chemistry and Physics*, 115, 339–346 (2009)

A. Ghannam et al: Enhancement of local plant immunity against tobacco mosaic virus infection after treatment with sulphated-carrageenan from red alga (*Hypnea musciformis*), *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 84, 19-27 (2013)

K. Wang et al : Synthesis and characterization of biodegradable pH-sensitive hydrogel based on poly(ϵ -caprolactone), methacrylic acid, and Pluronic (L35), *Carbohydrate Polymers*, 79, 755–761 (2010)

J. Liu et al: Synthesis, characterization, and swelling behaviors of chitosan-g-poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) semi-IPN superabsorbent hydrogels, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 627–634 (2011)

Y. Lu: Poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) hydrogel coatings for improving electrode–neural tissue interface, *Biomaterials*, 30, 4143–4151 (2009).

H.M. Moreno et al : High pressure applied to frozen flying fish (*Parexocoetus brachyterus*) surimi: Effect on physicochemical and rheological properties of gels, *Food Hydrocolloids*, 48, 127-134 (2015)

H. Pan et al : Impact of phase separation of soy protein isolate/sodium alginate co-blending mixtures, on gelation dynamics and gels properties, *Carbohydrate Polymers*, 125, 169–179 (2015)

A. Kelarakis et al: Thermoreversible gelation in poly (ethylene oxide)/carbon black hybrid melts, *Polymer*, 55, 6278-6281 (2014) [26]

D.W. Tang et al: Hydrogel microspheres for stabilization of an antioxidant enzyme: Effect of

emulsion cross-linking of a dual polysaccharide system on the protection of enzyme activity, *Colloids and Surfaces B: Bio interfaces*, 113, 59–68 (2014)

Y.Y. Liu et al: Investigation of swelling and controlled-release behaviors of hydrophobically modified poly(methacrylic acid) hydrogels, *Polymer*, 48 , 2665-2671 (2007)

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

N.Sahiner et al : Hydrogel particles with core shell morphology for versatile applications: Environmental, biomedical and catalysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 386, 16–24 (2011)

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

A.Kowalczyk et al :A dual DNA biosensor based on two redox couples with a hydrogel sensing platform functionalized with carboxyl groups and gold nanoparticles, *Sensors and Actuators B*, 208, 220–227 (2015)

K. Wang et al: Synthesis and characterization of poly (methoxyl ethylene glycol-caprolactone-co-methacrylic acid-co-poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate) pH-sensitive hydrogel for delivery of dexamethasone, *International Journal of Pharmaceutics*, 389, 130-138(2010)

K.Baysal et al: Chitosan/alginate crosslinked hydrogels: Preparation, characterization and application for cell growth purposes, *International Journal of Biological Macromolecules*, 59, 342-348 (2013)

J. Chen et al : Synthesis and characterization of thermo- and pH-sensitive kappa-carrageenan-g-poly(methacrylic acid)/poly(*N,N*-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogel, *Materials Chemistry and Physics*, 115, 339–346 (2009)

M.Irani et al: Preparation and properties of linear low-density polyethylene-g-poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite superabsorbent hydrogel composites, *Polymer Testing*, 32, 502–512 (2013)

A.Haiyong et al: Synthesis and properties of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyacrylamide superporous IPN hydrogels, *Polymer Advanced Technology*, 20, 1044–1049 (2009)

I. Aisawa: Properties of Water in Macromoleular Gels. III. Dilatometric Studies of the

Properties of Water in Macromolecular Gels, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 44, 2967-2971 (1971)

W. Lee, R. Wu: Superabsorbent polymeric materials. II. Swelling behavior of crosslinked poly[sodium acrylate-co-3-dimethyl(methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] in aqueous salt solution Journal of Applied. Polymer Science, 64, 1701-1712 (1997)

J. Chen et al: Synthesis, swelling and drug release behavior of poly(N,N-diethylacrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide) hydrogel, Materials Science and Engineering, 29, 2116–2123 (2009)

S.Jin et al: Synthesis and characterization of pH-sensitivity semi-IPN hydrogel based on hydrogen bond between poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid), Polymer, 47, 1526–1532 (2006)

J.Chen et al: Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, *Journal of Biomedical Materials Research*, 44, 53–62 (1999)

V. Vesna et al: poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis, Chemical Engineering Journal, 217, 192–204 (2013)

***CHAPITRE II :
SYNTHESE ET
CARACTERISATION
D'HYDROGELS DE POLY
(AMA-re-ADAB)***

AMA : acide méthacrylique

ADAB : bromure d'ammonium de N-diméthyl dodécylacrylate d'éthyle

II. Synthèse et caractérisation d'hydrogels à base de bromure d'ammonium de N-diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle (ADAB)

Ce chapitre concerne la synthèse, par copolymérisation radicalaire, de copolymères, à partir de l'acide méthacrylique (AMA) et d'un comonomère, en l'occurrence, le bromure d'ammonium de N-diméthylododécylacrylate d'éthyle (ADAB), capables de former des hydrogels, en utilisant comme amorceur radicalaire l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et comme solvant le tétra hydro-furanne (THF).

Les hydrogels synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) à l'état solide, par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 du solide (RMN ¹³C), par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBME) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'objectif de l'élaboration de ces matériaux consiste à étudier leurs propriétés de gonflements dans l'eau puis à les appliquer, en tant qu'absorbants, à la rétention de colorants organiques de type anionique et cationique.

II.1 Préparation d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

Nous avons préparé l'ensemble des hydrogels en faisant varier le taux d'ADAB de 1, 10, 20, 50, 80, 90 et 99 % en mole par rapport à l'acide méthacrylique, la copolymérisation étant amorcée par décomposition thermique de l'azobisisobutyronitrile (AIBN), à une température de 60°C, sous atmosphère d'azote, dans le THF et durant 24h. La réaction correspond au schéma réactionnel :

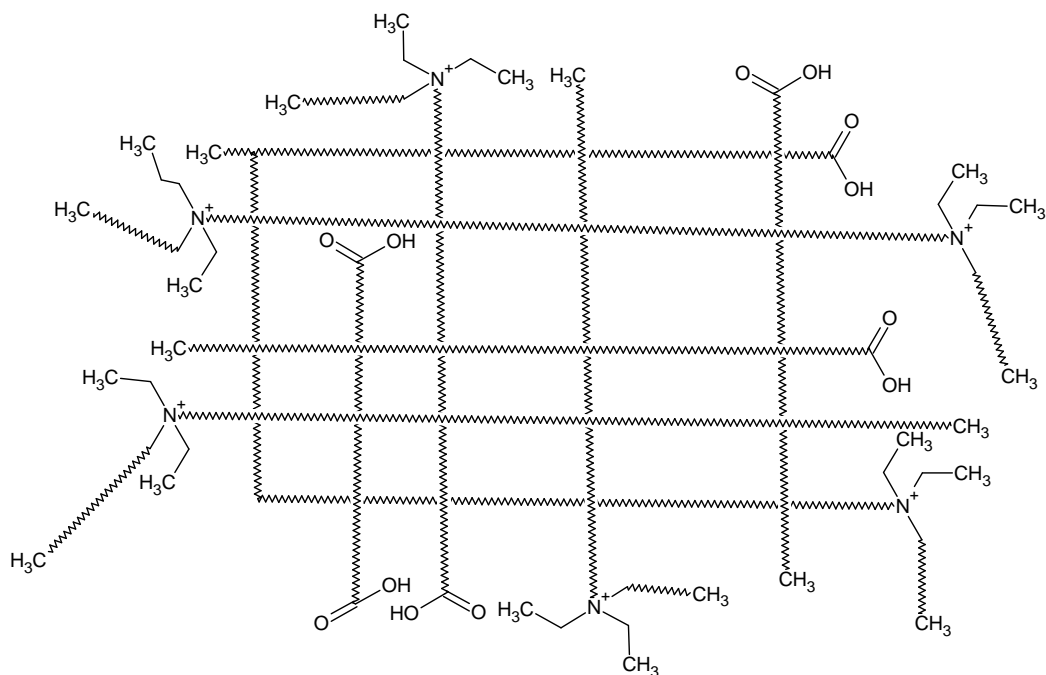


Schéma II.1 : Schéma réactionnel de synthèse d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).

Les conditions expérimentales sont portées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de copolymérisation radicalaire d'AMA et du ADAB (solvant : THF, température 60°C et amorceur AIBN).

Hydrogels	AMA (% en mole)	ADAB (% en mole)	AIBN (% en mole)	THF (mL)	T °C	t (h)
Poly (AMA- re-ADAB)	99	1	2	10	60	24
	90	10	2	10		
	80	20	2	10		
	50	50	2	10		
	20	80	2	10		
	10	90	2	10		
	1	99	2	10		

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 gélifique totalement insoluble dans le tétrahydrofur(THF).

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 (voir tableau des tests de solubilité dans la partie expérimentale en (page 141).

II.2 Caractérisation structurale des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

Les hydrogels préparés ont été caractérisés à l'état solide, par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN¹³C), après avoir été débarrassés de leurs extractibles.

II.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Nous avons caractérisé les produits ADAB, poly (ADAB) et poly (AMA-re-ADAB)(1, 10, 20% en mole d'ADAB) par FTIR.

Les spectres FTIR d'ADAB et son homopolymère poly ADAB sont regroupés dans la figure II. .1

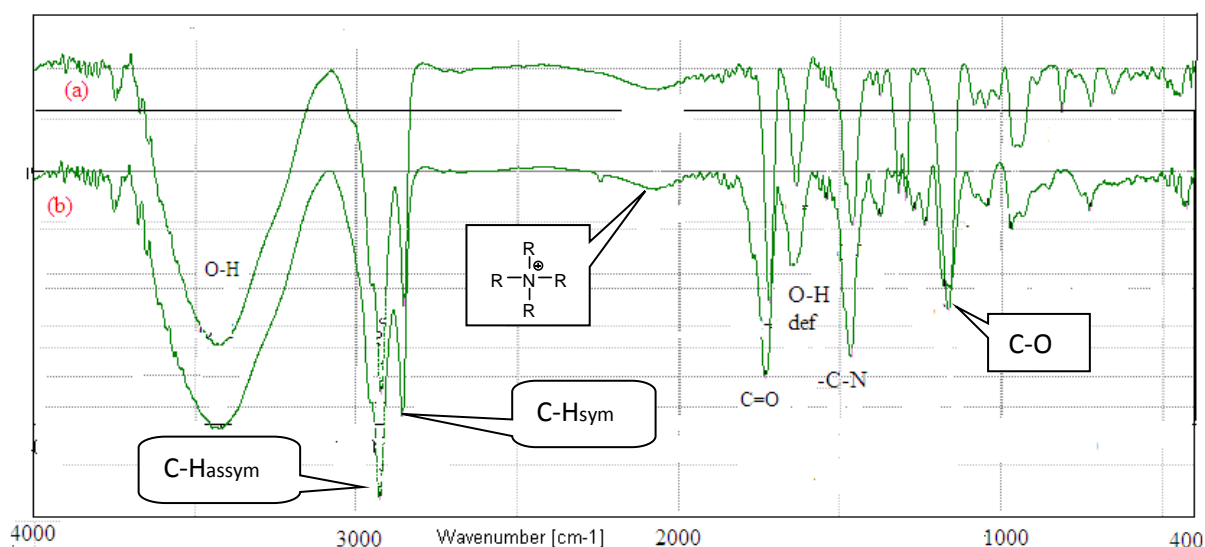


Figure II.1 : Spectres FTIR de :

(a)-ADAB

(b) Poly (ADAB)

Les principales bandes d'absorption observées pour le poly (ADAB) à partir du spectre de la figure II.1, sont portées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Principales bandes d'absorption caractéristiques du poly ADAB, observées par spectroscopie infrarouge FTIR

Homopolymère	Bande	Valeur (cm ⁻¹)
Poly (ADAB)	O-H	3417
	-CH (CH ₃)	2925
	-CH (CH ₂)	2855
	R ₄ N ⁺	2068
	C=O	1729
	O-H	1649
	-C-N-	1462
	-C-O	1173

A partir du tableau II.2, nous observons les principales bandes d'absorption :

- Une bande d'absorption large à 3417 cm⁻¹ correspondant au groupe hydroxyle O-H de l'eau qui a été probablement absorbée par l'homopolymère de poly ADAB.
- Une bande à 2925 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C-H des groupes CH₃.
- Une bande à 2855 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C-H des groupes CH₂.
- Une bande à 2068 cm⁻¹ relative au groupe ammonium quaternaire R₄N⁺.
- Une bande d'absorption à 1729 cm⁻¹ appartenant au groupe carbonyle C=O du groupement ester aliphatique.
- Une bande à 1649 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-H de l'eau.
- Une bande à 1462 cm⁻¹ correspondant à la vibration de valence de la liaison C-N de l'ammonium quaternaire.
- Une bande à 1173cm⁻¹ correspondant à la liaison C-O du groupement ester aliphatique.

La figure II.2 regroupe les spectres FTIR du poly (ADAB) et du poly (AMA-re-ADAB) à différents taux d'ADAB (1 ; 10 ; 20 % en mole d'ADAB) [1]

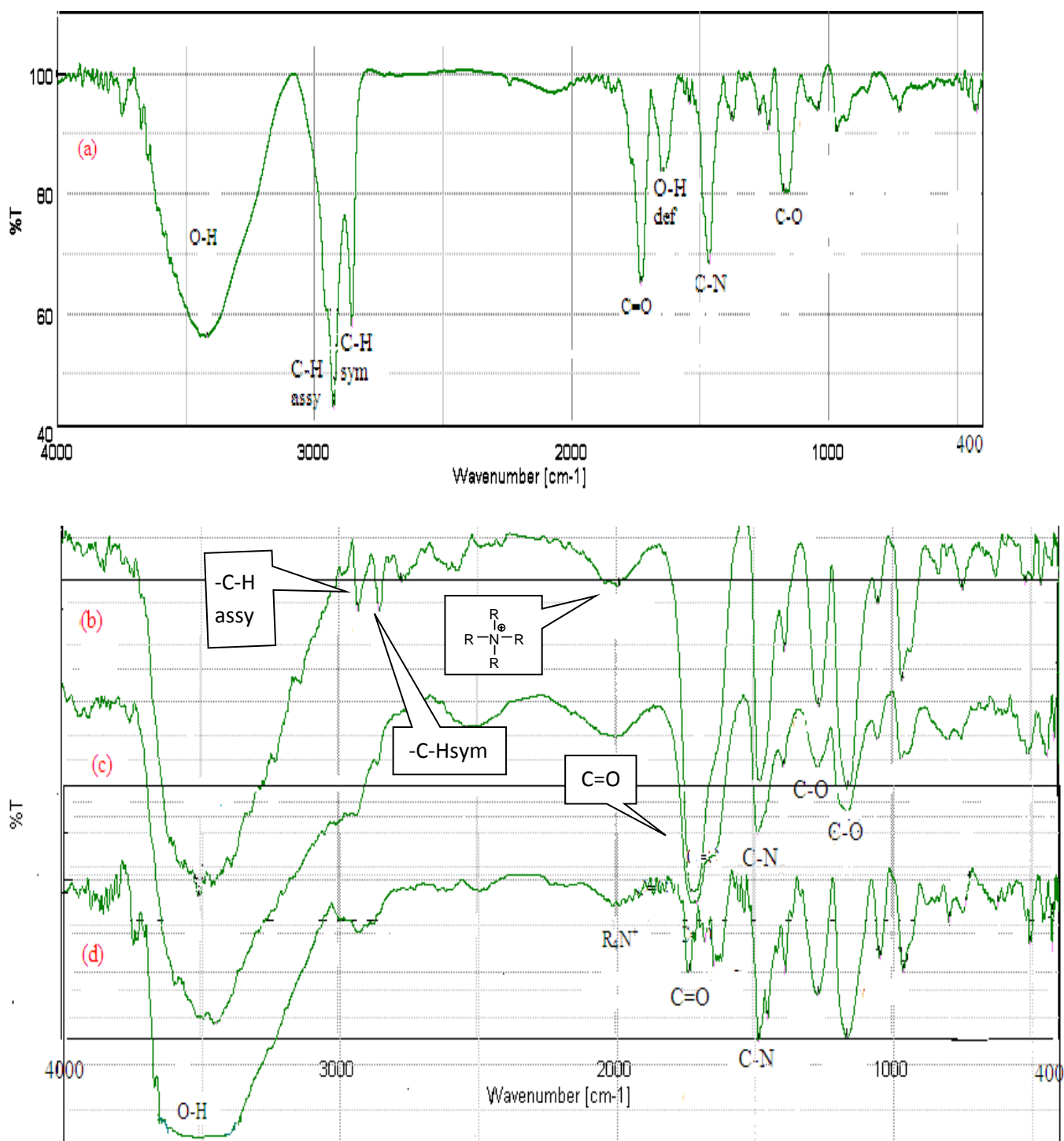


Figure II.2: Spectres FTIR: (a)-Poly (ADAB)

(b)-Poly (AMA-re-1%ADAB)

(c)- Poly (AMA-re-10%ADAB)

(d)- Poly (AMA-re-20%ADAB)

A partir des spectres de la figure **II.2**, les principales bandes d'absorption caractéristiques observées pour les produits synthétisés sont reportées dans le tableau **II.3**.

Tableau II.3 : Principales bandes d'absorption caractéristiques observées
par analyse FTIR

Hydrogels	Bande	Valeur (cm ⁻¹)
Poly (AMA-re- ADAB)	O-H	3508-3440-3565
	-CH (CH ₃)	2932
	-CH (CH ₂)	2857
	R ₄ N ⁺	1991
	-C=O	1725-1704-1737
	-C=O	1682
	-C-N	1482-1487
	C-O	1267-1274
	C-O	1161-1170

Le tableau **II.3** nous donne ainsi les principales bandes caractéristiques :

- Nous observons une bande large à 3508-3565 cm⁻¹ relative au groupe O-H de l'eau.
- Une bande à 2932 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-H des groupes CH₃.
- Une bande à 2857 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-H des groupes CH₂.
- Une bande à 1991cm⁻¹ relative au groupe ammonium quaternaire R₄N⁺.
- Des bandes d'absorption à 1704, 1725 et 1737 cm⁻¹ relatives au groupe carbonyle -C=O du groupe ester aliphatique.
- Une bande d'absorption à 1682 cm⁻¹ correspondant au groupe carbonyle -C=O de groupe carboxylique de l'acide (avec la formation d'une liaison hydrogène).
- Une bande à 1482 et 1487 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-N d'ADAB.

-Une bande à 1267 et 1274 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O de l'acide méthacrylique.

-Une bande à 1161-1170 cm^{-1} correspondants à la liaison C-O d'ADAB.

Nous observons ainsi toutes les bandes d'absorption caractéristiques du polyacide méthacrylique ainsi que celles du poly ADAB. Nous constatons que certains bandes d'absorption de ce dernier ont subi un déplacement ce qui montre que le poly ADAB n'existe pas sous la forme homopolymère mais il a été inclus par des liaisons covalentes dans le réseau. Ces résultats, montrent que la copolymérisation radicalaire d'AMA avec l'ADAB conduit à la formation d'un hydrogel de poly (AMA-re-ADAB).

II.2.2 Analyse par résonance magnétique nucléaire du carbone 13

Nous avons également analysé les produits synthétisés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13. Les spectres RMN ^{13}C à l'état solide sont présentés dans la figure II.3.

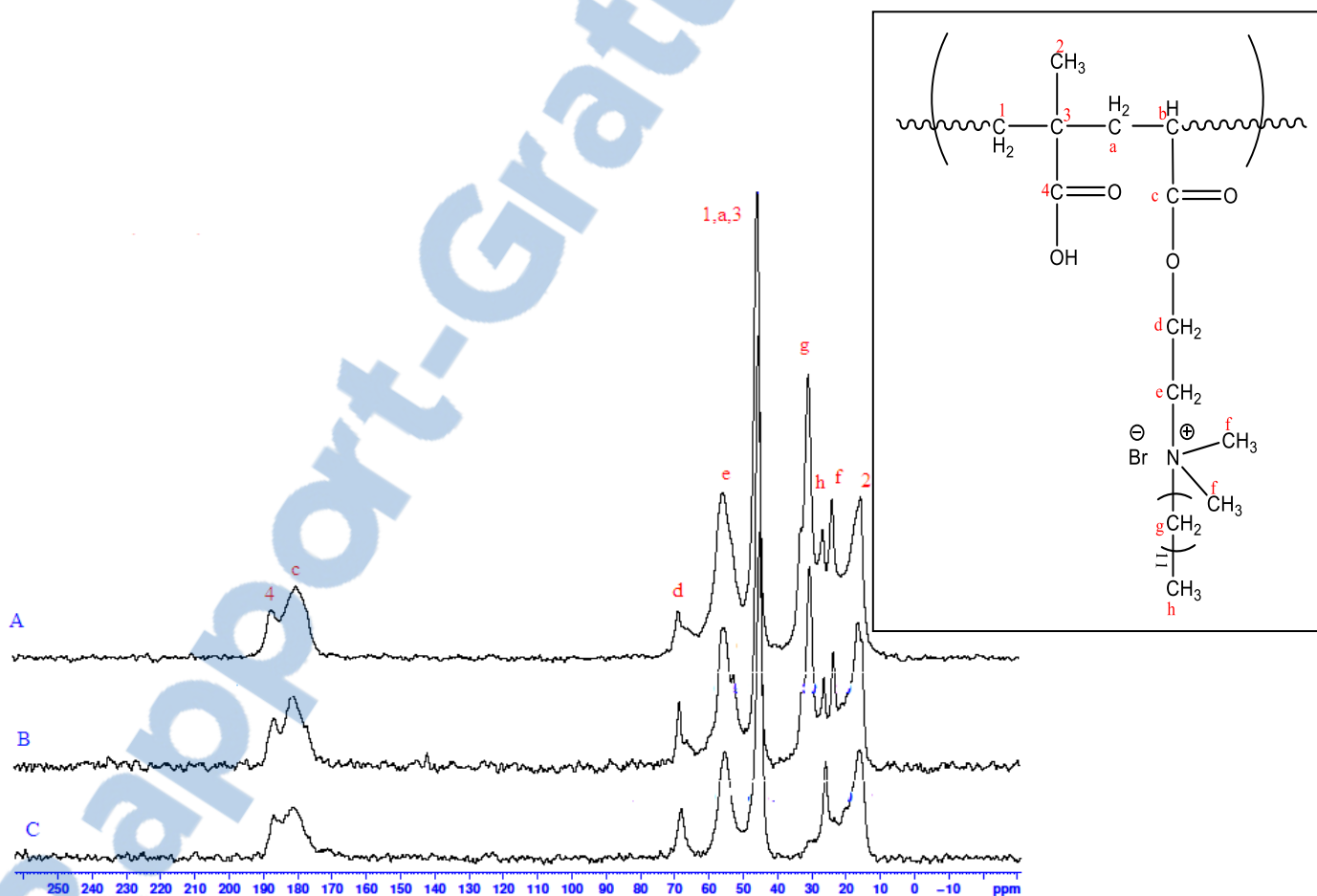


Figure II.3: Spectres RMN ^{13}C à l'état solide :

-(A)-poly (AMA-re-1%ADAB),

-(B)-poly (AMA-re-10%ADAB), (C)

-(c)-poly(AMA-re-20%ADAB)

Les spectres RMN¹³C révèlent, ainsi, la présence des principaux signaux relatifs aux produits attendus, ainsi que les déplacements chimiques correspondants les résultats sont regroupés dans le tableau **II.4**.

Tableau II.4 : *Signaux et déplacements chimiques des atomes de carbone appartenant aux produits synthétisés*

Hydrogels	Signal	Déplacement chimique (ppm)
Poly(AMA-re-ADAB)	4	187
	C	179,8
	d	68,3
	e	55,3
	1, a, 3	45,3
	g	30,3
	h	26,2
	f	23,4
	2	15,1

Nous observons ainsi les signaux et les déplacements chimiques relatifs aux différents types d'atomes de carbone constituant ces produits:

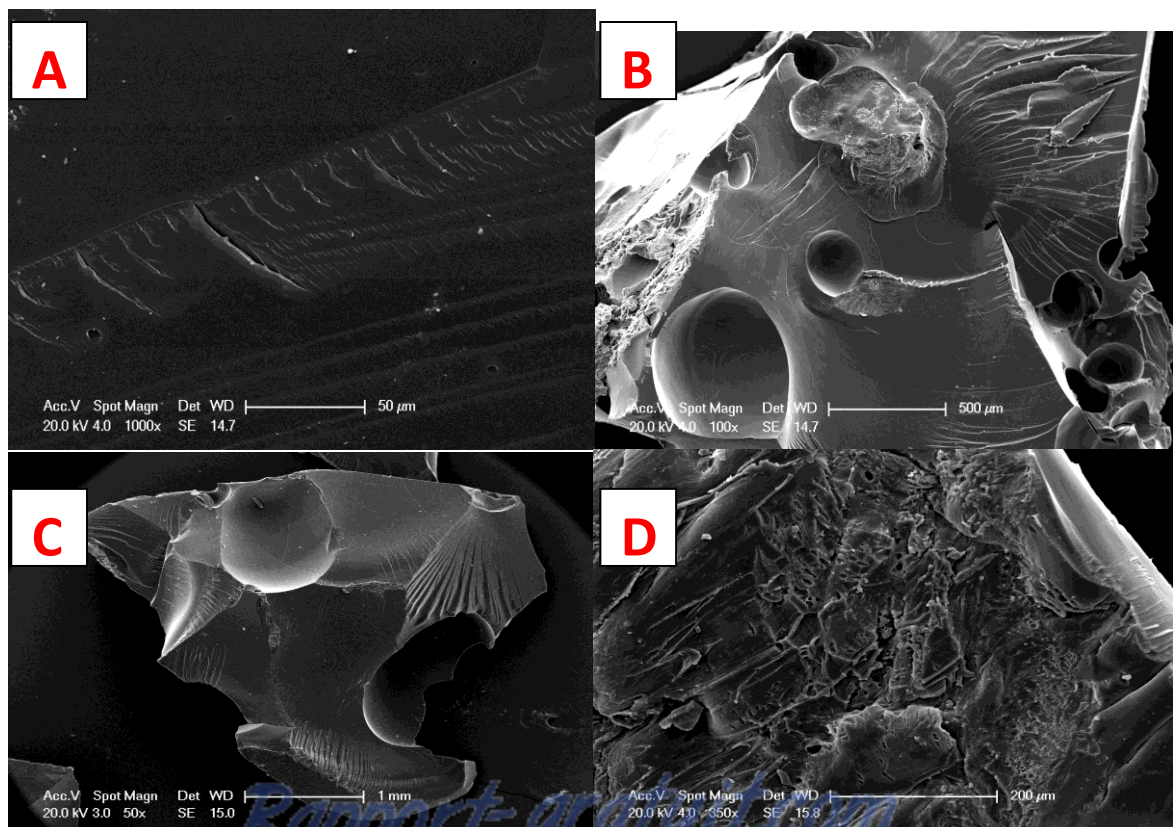
- Un signal situé à 187 ppm relatif au carbone du groupe C=O d'acide méthacrylique
- Un signal situé à 179,8 ppm relatif à l'atome de carbone du C=O d'ADAB
- Un signal situé à 68,3 ppm correspondant au carbone du groupe CH₂
- Un signal situé à 55,3 ppm appartenant au carbone du groupe -CH₂-N⁺

- Un signal situé à 45,3 ppm correspondant aux atomes de carbone des groupes méthylènes $-\text{CH}_2-$ du squelette d'ADAB
- Un signal situé à 30,3 ppm relatif aux atomes de carbone du groupe dodécyle $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- Un signal situé à 26,2 ppm correspondant à l'atome de carbone du groupe CH_2-CH_3 du dodécyle
- Un signal situé à 23,4 ppm appartenant à l'atome de carbone du groupe N^+-CH_3 .
- Un signal situé à 15,1 ppm appartenant à l'atome de carbone du groupe $\text{C}-\text{CH}_3$ d'AMA.

Nous observons ainsi les signaux des déplacements chimiques caractéristiques du polyacide méthacrylique ainsi que celles du poly ADAB. Nous a permis de confirmer qu'il existe un copolymère sous la forme d'hydrogels du poly (AMA-re-ADAB).

II.2.3 Caractérisation morphologique des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).

La morphologie de surface des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) a été ainsi observée par MEB les photos obtenues par microscopie électronique à balayage sont présentés dans la figure II.4.



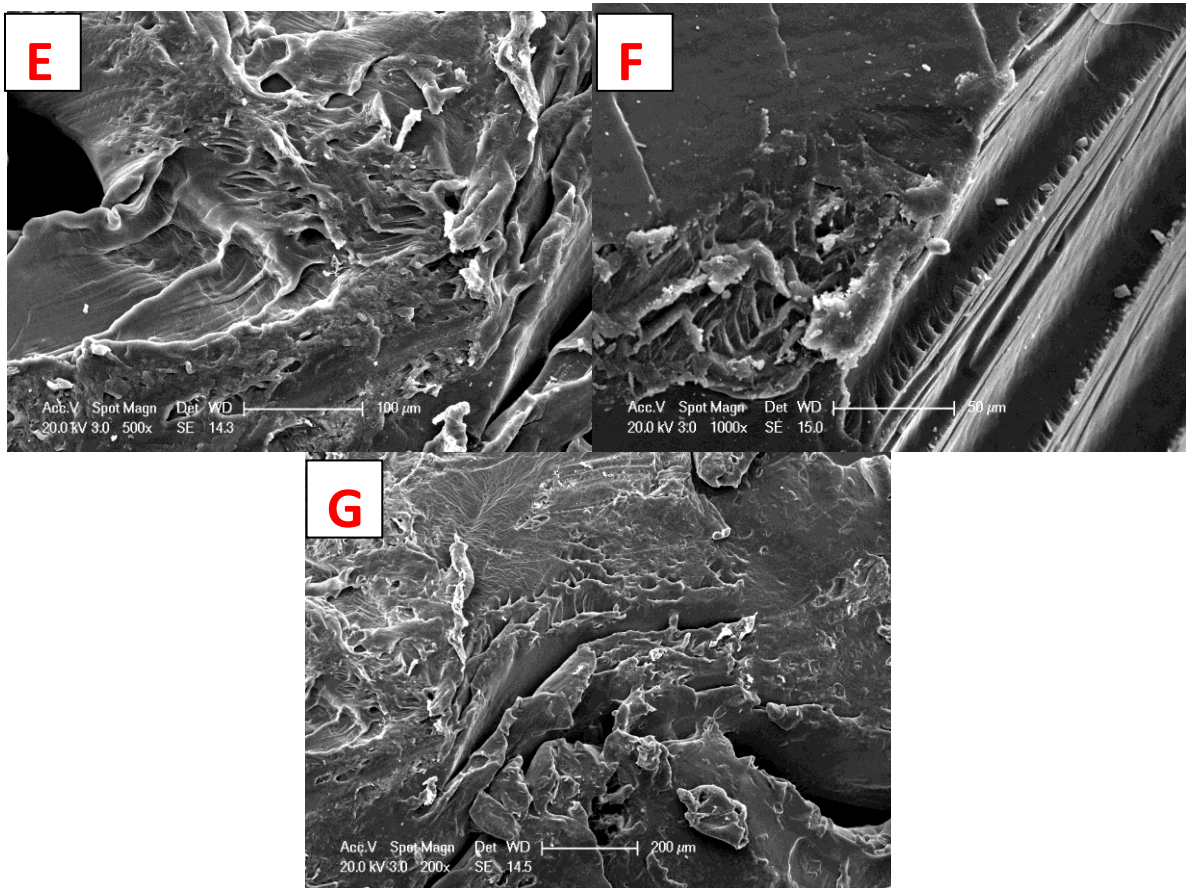


Figure II.4 : Photos obtenues par microscopie électronique à balayage des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) :

A-1%ADAB, B-10%ADAB, C-20%ADAB, D-50%ADAB, E-80%ADAB, F-90%ADAB, G-99%ADAB

Dans le cas d'hydrogel de poly (AMA-re-1%ADAB) la microscopie électronique à balayage montre que ce dernier présente un aspect filamenteux et légèrement compact (photo A). La morphologie de l'hydrogel de poly (AMA-re-10%ADAB) (photo B) présente également une structure filamenteuse compacte mais avec une porosité plus importante. La surface de l'hydrogel de poly(AMA-re-20%ADAB) (photo C) montre un aspect partiellement filamenteux, compact et présentant une certaine porosité. Ces hydrogels (photos B et C) sont probablement de type macroporeux (Chen et coll. **1999**). La morphologie des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) à 50, 80, 90 et 99% d'ADAB (photos D, E, F et G) montre des surfaces irrégulières poreuses, filamenteuses, d'aspect rugueux et moins compactes (Chen et coll. **2009** ; Daniel et coll. **2009** ; Omidian et coll. **2005**).

Ces résultats montrent que lorsque la teneur en poly(acide méthacrylique) est importante (99,90 et 80%), la présence des liaisons hydrogène formées par les groupes carboxyliques pendants est prédominante, ce qui a pour effet une contraction de l'hydrogel qui devient alors plus compact. La présence du poly(acide méthacrylique) contribue donc à la compacité de l'hydrogel sec. Par contre, la présence de plus en plus d'ADAB, qui donne à la surface de l'hydrogel un aspect filamenteux (présence de groupes alkyles dodécyles pendants), contribue à l'extension du réseau à la suite de l'intervention de forces de répulsions coulombiennes entre les groupes ammoniums quaternaires.

II.2.3 Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La figure II.5 donne les thermogrammes obtenus par l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des hydrogels de poly (AMA-re-50% ADAB), poly(AMA-re-80% ADAB) et poly(AMA-re-99% ADAB) .

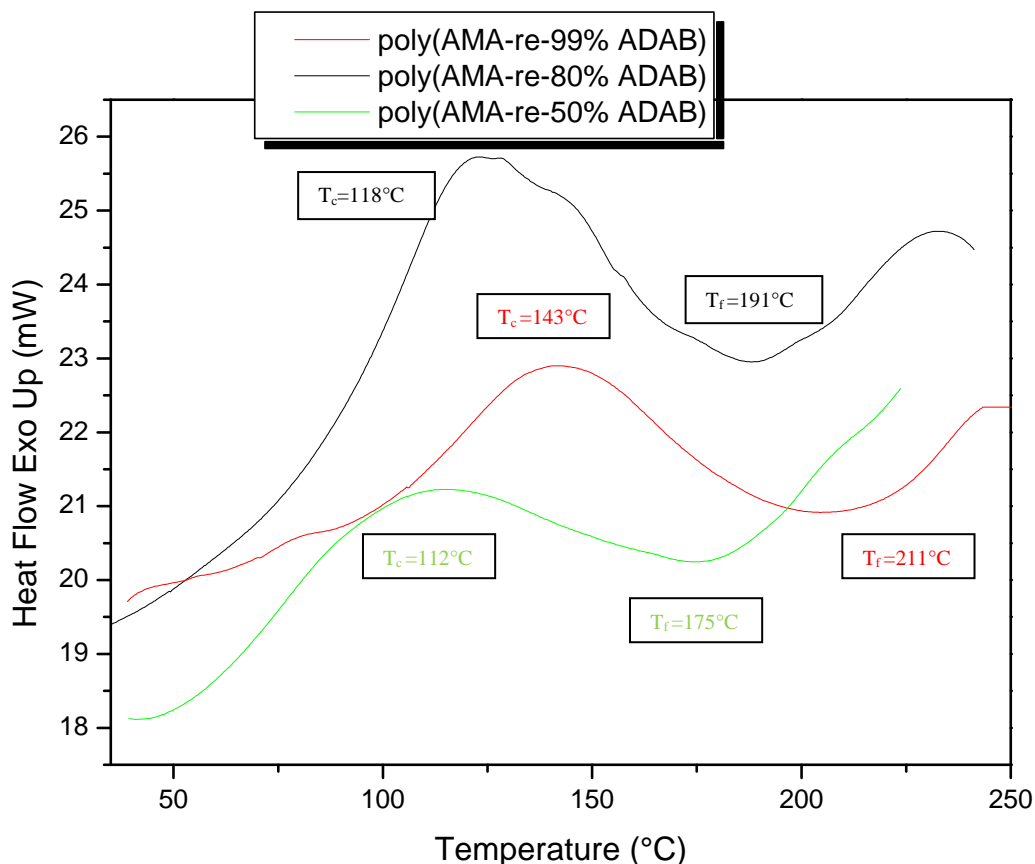


Fig II.5: Thermo-grammes (DSC): poly (AMA-re-50%ADAB), poly(AMA-re-80%ADAB) et poly(AMA-re-90%ADAB), Vitesse de balayage= 20°C/min

La figure **II.5** montre que chaque hydrogel de poly (AMA-re-ADAB), à l'état sec, est caractérisé par un thermo-gramme DSC à deux pics : l'un correspondant à la température de cristallisation (TC) et l'autre représentant la température de fusion (Tf). Ainsi, les valeurs des températures de cristallisation des hydrogels de poly (AMA-re-50% ADAB), poly (AMA-re-80% ADAB) et poly (AMA-re-99% ADAB) correspondent, respectivement, à 112°C, 118°C et 143°C alors que celles des températures de fusion sont, respectivement, égales à 175°C, 191°C et 211°C. Nous remarquons, alors, que ces valeurs de températures de cristallisation et de fusion sont proportionnelles aux taux d'ADAB

II.3 Conclusion

Nous avons préparé une série d'hydrogels à base d'acide méthacrylique (AMA) et d'ammonium quaternaire, en l'occurrence, le bromure d'ammonium de N-diméthyle dodécyle acrylate d'éthyle(ADAB), par copolymérisation radicalaire, en faisant varier le taux de ce dernier (1, 10, 20, 50, 80, 90, 99 %), et en utilisant, comme amorceur, l'azobisisobutyronitrile (AIBN). L'étude structurale par spectroscopie infrarouge FTIR et par résonance magnétique nucléaire RMN¹³ C nous a permis de mettre en évidence la structure de ces réseaux d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

L'étude morphologique des hydrogels par microscopie électronique à balayage(MEB) montre que la porosité de ces derniers semble augmenter avec le taux d'ADAB lorsqu'on passe de 1% à 20% ADAB, par contre, lorsqu'on passe à 50, 80, 90 et 99% d'ADAB, ces hydrogels présentent des morphologies de surface irrégulières.

Nous avons étudié les thermo-grammes (DSC) d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) aux différents taux d'ADAB à l'état sec, Chaque thermo-gramme a deux pics la température de cristallisation(TC) et la température de fusion (Tf). Les valeurs de température de cristallisation du poly (AMA-re-50% ADAB), (AMA-re-80% ADAB) et (AMA-re-99% ADAB) ont été trouvés 112°C, 118°C et 143°C respectivement Les valeurs de température de fusion du poly (AMA-re-50% ADAB), (AMA-re-80% ADAB) et (AMA-re-99% ADAB) ont été trouvés 175°C, 191°C et 211°C respectivement. Nous remarquons que les valeurs de température de cristallisation et de fusion sont proportionnelles aux taux en mole d'ADAB. Ce qui confirme que La température de fusion (Tf) d'ADAB est supérieure à celle de la température de fusion d'AMA.

Références

H.Sebti: Synthèse et caractérisation d'hydrogels à base de biocide à ammonium quaternaire, Mémoire de magister, à l'Université d'Oran1 Ahmed Ben Belle (2012)

J. Chen et al: Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, Journal of Biomedical Materials Research, 44, 53–62 (1999).

J. Chen et al: Synthesis, swelling and drug release behavior of poly (N,N-diethyl acrylamide-co-Nhydroxymethyl acrylamide) hydrogel. Materials Science and Engineering, 29, 2116-2123 (2009).

A. Daniel et al. Molecular Structure of Physiologically-Responsive Hydrogels Controls Diffusive Behavior, Macromolecular Bioscience, 9, 497–505(2009)

H. Omidian et al: Advances in superporous hydrogels,Journal of Controlled Release, 102, 3–12 (2005)

CHAPITRE III :
PROPRIETES DE
GONFLEMENT
D'HYDROGELS DE POLY
(AMA-re-ADAB)

III. Introduction

L'étude du gonflement des hydrogels dans l'eau montre que ce dernier dépend de la nature des monomères utilisés (Tedric.2007) dans la formation du réseau, des interactions entre les structures du réseau et l'eau.

Les hydrogels sont généralement caractérisés par leurs propriétés de gonflement dans l'eau ou dans d'autres solvants (Zhang et coll.2009 ; Ji et al .2005 ; Jabbari'et Nozari.1999) .Grâce a leurs propriétés de gonflement ces réseaux peuvent donner lieu à de nombreuses applications dans des domaines divers, parmi lesquels, le domaine agricole, le domaine biomédical ainsi que celui de la protection de l'environnement (Liu et coll.2002).

Ainsi, afin d'évaluer les applications potentielles des hydrogels que nous avons préparés, nous avons procédé à l'étude de leurs propriétés de gonflement dans l'eau.

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

III.1 Propriétés de gonflement

III.1.1 Taux de gonflement en poids des hydrogels

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

$$q = \frac{m_{hg}}{m_{hs}} \quad (\text{III.1})$$

m_{hg} :masse de l'hydrogel à l'état gonflé dans l'eau distillée. m_{hs} : masse de l'hydrogel à l'état sec.

L'étude de la variation, en fonction du temps, des taux de gonflement en poids des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée à 25°C à pH=6,8 nous a permis de déterminer leurs taux de gonflement à l'équilibre. Les résultats obtenus sont portés dans la figure III.1

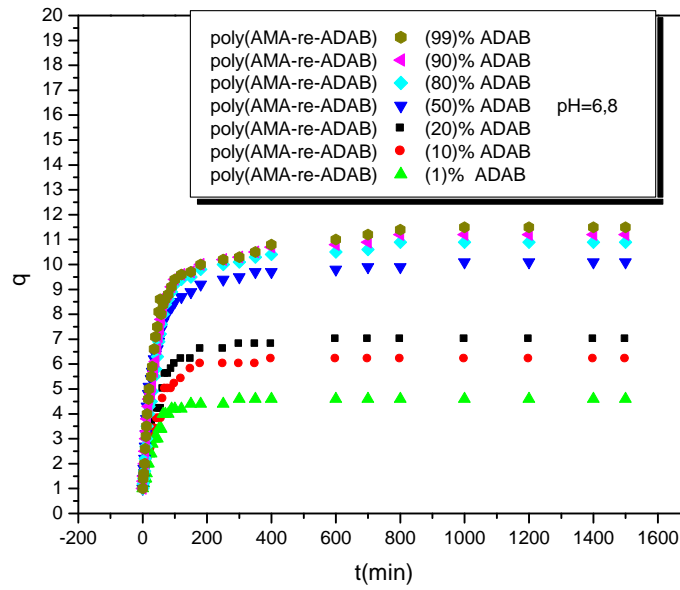


Figure III.1: Variations, en fonction du temps, des taux de gonflement en poids des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée à 25°C, ($m_{hydrogel} = 50mg$, $pH=6.8$), ($t=1500min$)

L'évolution au cours du temps, des taux de gonflement des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée à 25°C a été également étudié à $pH=10$ et $pH=2$. Les résultats sont présentés dans les figures III.2 et III.3

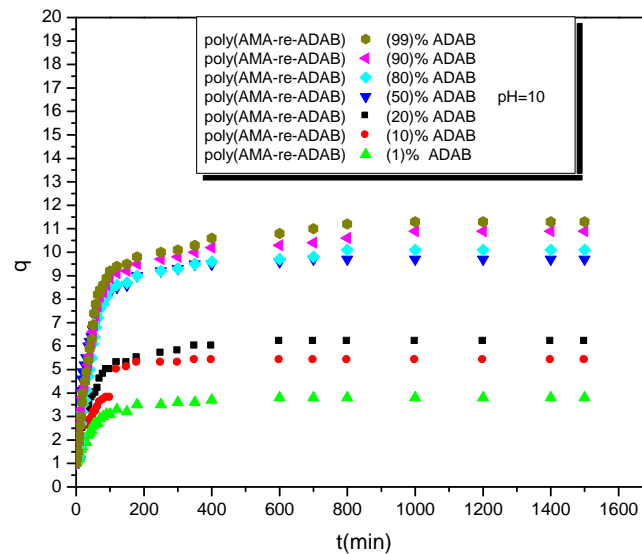


Figure III.2: Variations, en fonction du temps, des taux de gonflement en poids des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée à 25°C, ($m_{hydrogel} = 50mg$, $pH=10$), ($t=1500min$)

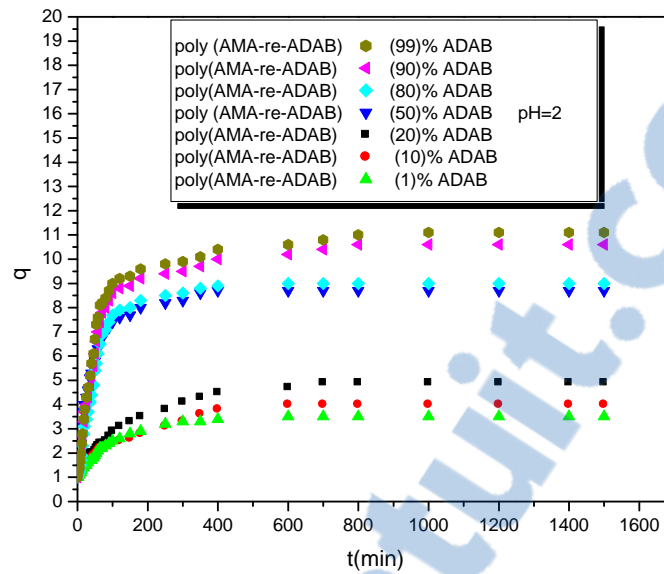


Figure III.3 : Variations, en fonction du temps, des taux de gonflement en poids des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée à 25°C, ($m_{\text{hydrogel}} = 50\text{mg}$, $\text{pH}=2$), ($t=1500\text{min}$)

L'examen des courbes des variations des taux de gonflement en fonction du temps montre que les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre, dans l'eau distillée à 25°C, au différents pH (milieu neutre, basique ou acide), sont proportionnelles aux taux d'ADAB, incorporé dans chaque hydrogel. Ces résultats pourraient s'expliquer par l'incorporation de plus en plus importante (d'ADAB qui provoquerait probablement une extension du réseau à la suite des répulsions des charges portées par les groupes ammoniums quaternaires.

Nous nous sommes également intéressés aux variations, en fonction du pH, des taux de gonflement en poids, à l'équilibre, des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), dans l'eau distillée à 25°C. Les résultats obtenus sont portés dans la figure **III.4**

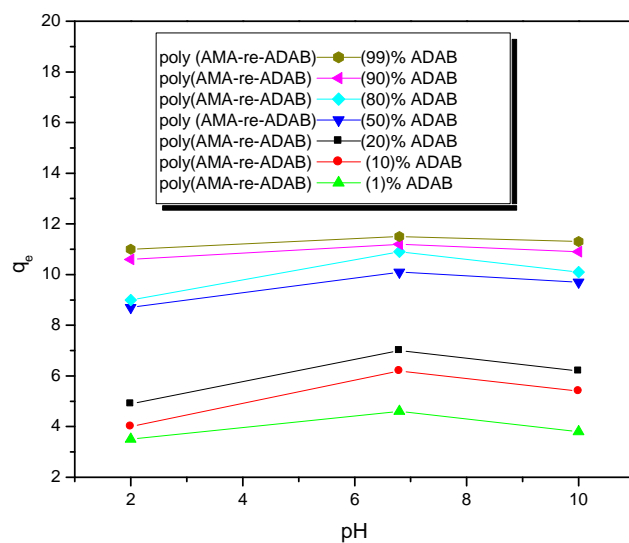


Figure III.4: Variations, en fonction du pH, des taux de gonflement en poids, à l'équilibre, des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), dans l'eau distillée à 25°C.

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

Tableau III.1 : Taux de gonflement en poids à l'équilibre des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), à 25°C dans l'eau distillée, à différents pH.

hydrogels	ADAB (% en mole)	q _e		
		pH=6,8	pH=10	pH=2
Poly(AMA-re-ADAB)	1	4,6	3,8	3,5
	10	6,2	5,4	4
	20	7,0	6,2	4,9
	50	10,1	9,7	8,7
	80	10,9	10,1	9
	90	11,2	10,9	10,6
	99	11,5	11,3	11,1

D'après les résultats exprimées dans la figure III.4 et le tableau III.2, les valeurs des taux de gonflement au milieu basique sont supérieures à celles observées en milieu acide, ces valeurs des taux de gonflement sont proportionnelles aux taux d'ADAB. En effet, en milieu basique il ya extension du réseau (Fan et coll. **2015** ; Dudu et coll. **2015**) à la suite des interactions de répulsion entre les groupes carboxylates alors qu'en milieu acide la formation de liaisons hydrogène entre les groupes carboxyliques (Micic et coll. **2012**) provoquent une contraction du réseau et gêne donc l'inclusion de l'eau.

Nous remarquons qu'en milieu neutre les taux de gonflement en poids à l'équilibre, des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont plus élevés que ceux observés en milieu acide et en milieu basique. Il semble, qu'en milieu neutre, les forces de répulsion entre les groupes ammoniums quaternaires deviennent prépondérantes, ce qui a pour effet une extension du réseau qui se traduit par un gonflement plus important.

Les valeurs de taux de gonflement en poids à l'équilibre, nous ont permis de calculer l'index de réactivité (IR), qui a été déjà étudié par (Wang et coll. **2010** ; Wang et coll. **2009**) pour évaluer la sensibilité au pH en utilisant l'équation suivante :

$$RI = q_e(\text{pH}=6.8) - q_e(\text{pH}=10) \quad \text{(III.2)}$$

Ces auteurs ont montré que lorsque la valeur de IR est non nulle le gel est alors sensible au pH.

Les valeurs calculées de (IR) sont portées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Valeurs de l'index de réactivité des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

Hydrogels	ADAB (% en mole)	RI
poly (AMA-re-ADAB)	1	0,8
	10	0,8
	20	0,8
poly (AMA-re-ADAB)	50	0,4
	80	0,7
	90	0,3
	99	0,2

Ainsi les valeurs de IR obtenues montrent que les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont sensibles au pH.

III.1.2 cinétique de gonflement

Afin de contrôler la vitesse de gonflement (Zhao et coll.2012) ont étudié la cinétique de gonflement d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB). Ils ont ainsi constaté que le gonflement des hydrogels a lieu selon une cinétique d'ordre n.

Nous nous sommes ainsi inspirés des travaux de ces auteurs pour étudier la cinétique de gonflement de nos hydrogels. Dans le but de déterminer si le gonflement de ces hydrogels obéit à une cinétique d'ordre 1 (Yilmaz et Pekcan. 1998 ; Schott.1992) ou d'ordre 2 (Lin et coll.2015) , nous avons utilisé les équations respectives :

$$\ln[m_{hg,eq}/(m_{hg,eq} - m_{hg})] = k_1 t \quad (III.3)$$

$$\frac{1}{m_{hg,eq} - m_{hg}} = k_2 t + \frac{1}{m_{hg,eq}} \quad (III.4)$$

k_1, k_2 sont les constantes de vitesse spécifique.

m_{hg} : masse de l'hydrogel à l'état gonflé

$m_{hg,eq}$: masse de l'hydrogel à l'état gonflé à l'équilibre

En considérant l'hypothèse d'un gonflement qui obéit à une cinétique de premier ordre, nous avons tracé les courbes selon l'équation III.3. Les résultats obtenus sont portés dans les figures III.5-III.11

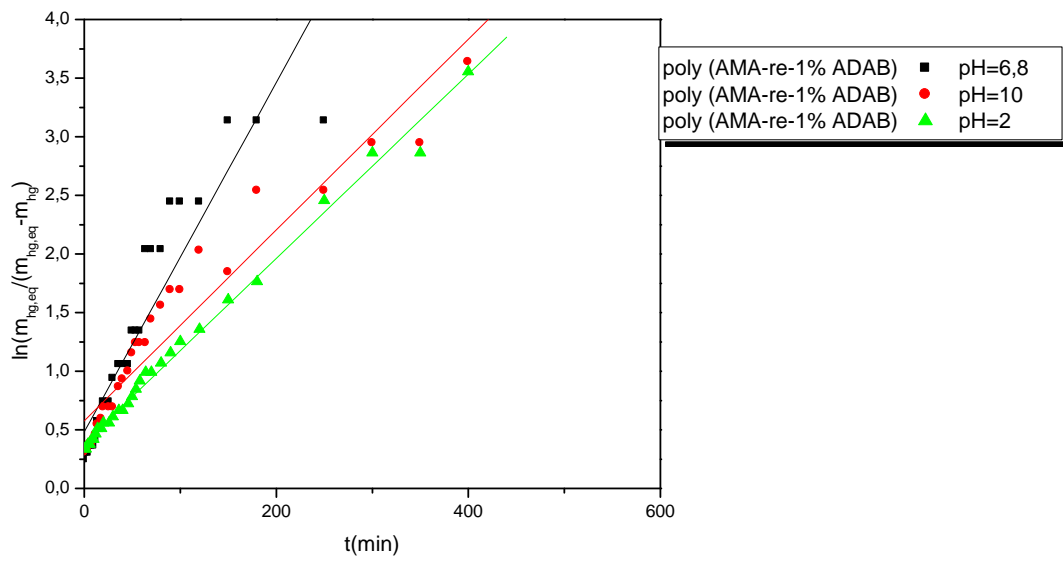


Figure III.5 : Cinétique de gonflement de premier ordre des hydrogels de poly (AMA-re-1%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

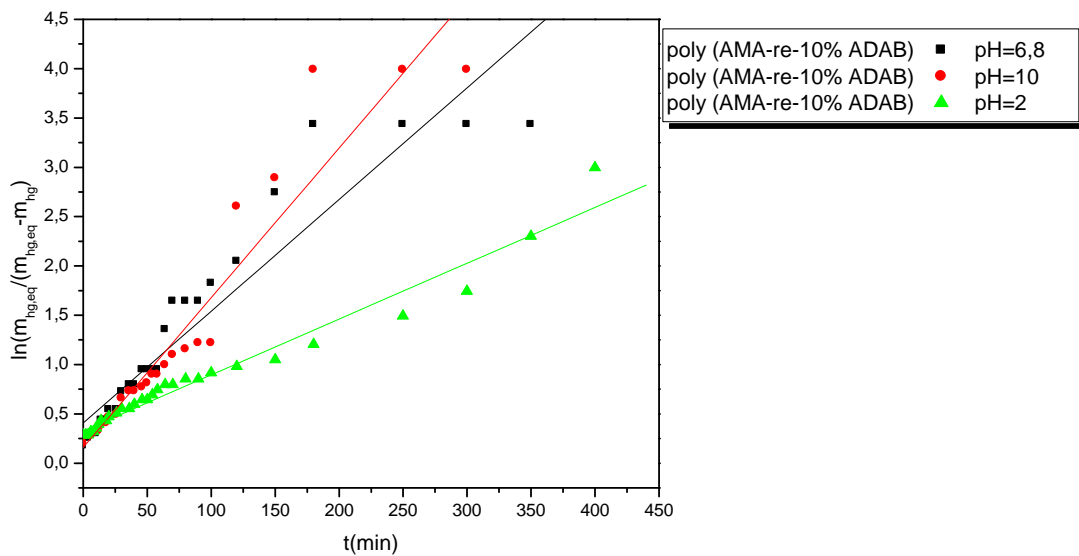


Figure III.6 : Cinétique de gonflement de premier ordre des hydrogels de poly (AMA-re-10%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

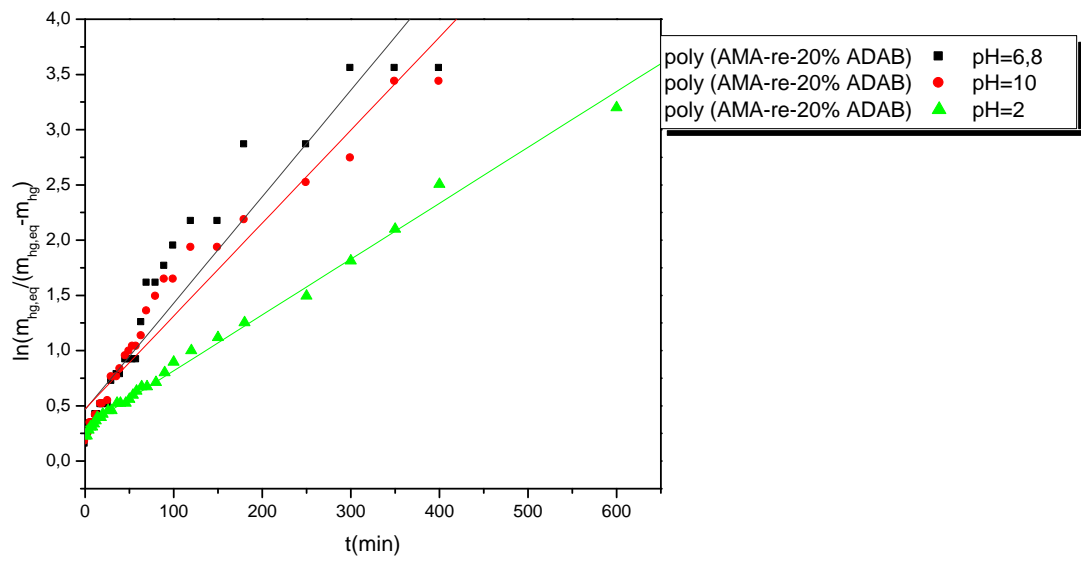


Figure III.7 : *Cinétique de gonflement de premier ordre des hydrogels de poly (AMA-re-20%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)*

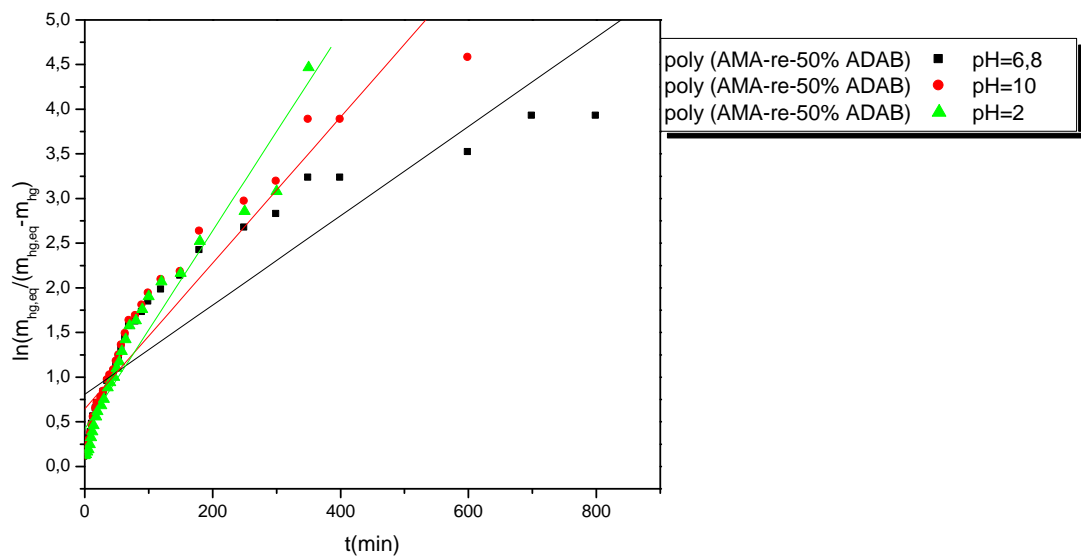


Figure III.8 : *Cinétique de gonflement de premier ordre des hydrogels de poly (AMA-re-50%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)*

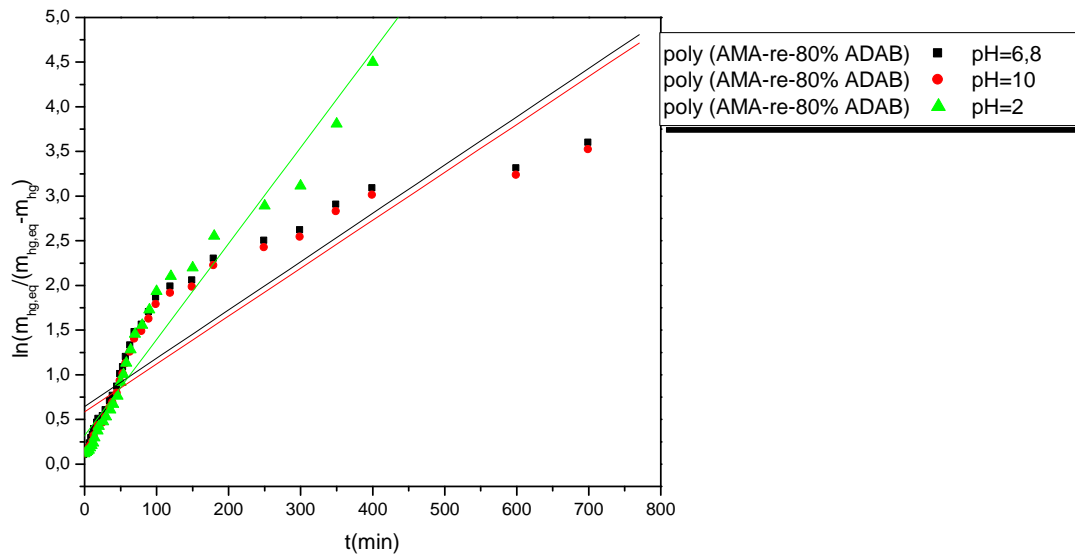


Figure III.9 : Cinétique de gonflement de premier ordre des hydrogels de poly (AMA-re-80%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

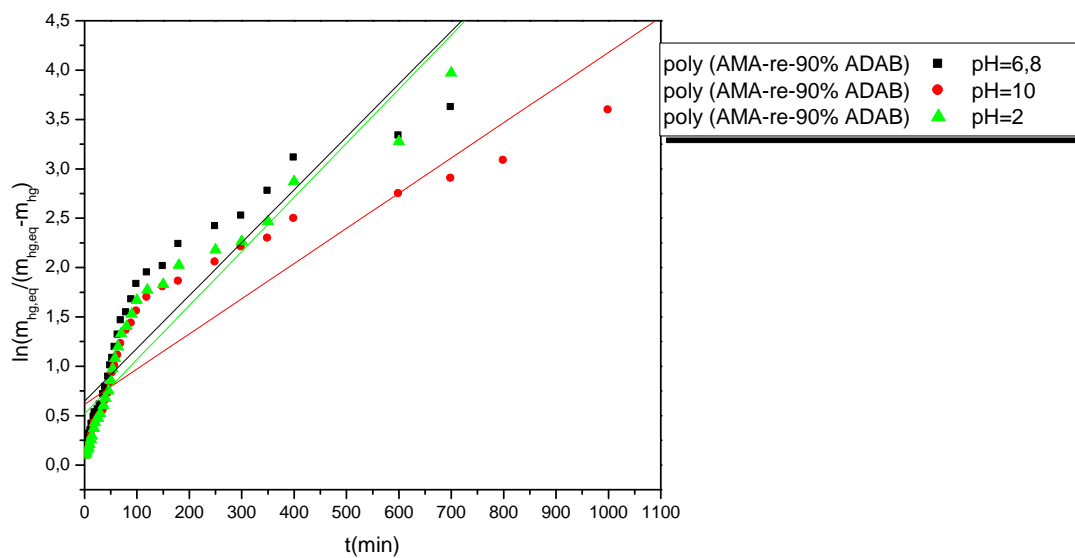


Figure III.10 : Cinétique de gonflement de premier ordre des hydrogels de poly (AMA-re-90%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

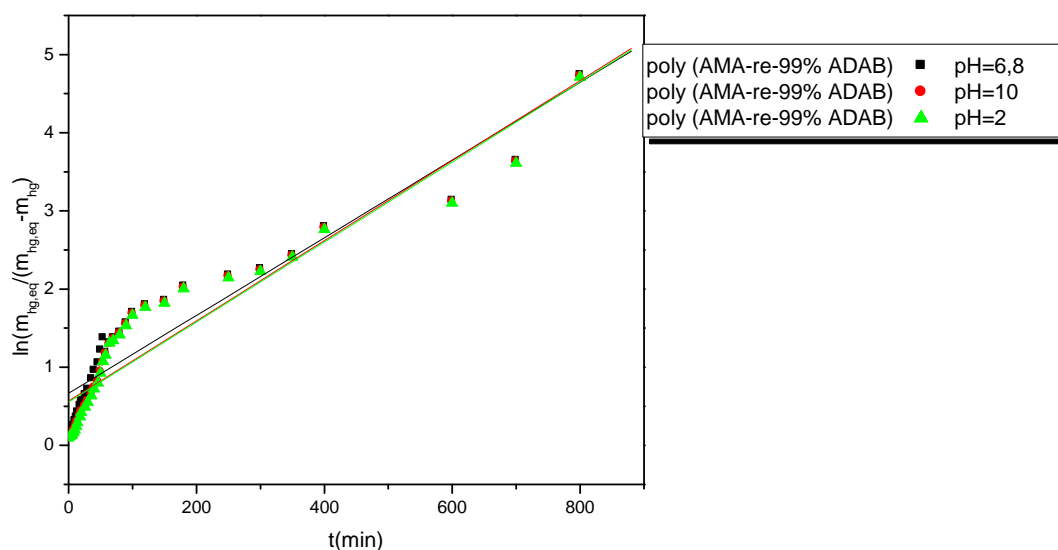


Figure III.11 : *Cinétique de gonflement de premier ordre des hydrogels de poly (AMA-re-99%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)*

A partir des courbes précédentes, nous avons déterminé les coefficients de corrélation R^2 (Ninni et coll. **2013**) ainsi que les constantes de vitesse (k_1) de gonflement (Kruif et coll. **2015**) des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), en fonction du temps. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Constantes de vitesse de gonflement des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) et coefficients de corrélation, à différents pH.

hydrogels	ADAB (%mol)	pH	$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2
Poly(AMA-re-ADAB)	1%	2	07,86	0,99
		6,8	14,90	0,93
		10	08,14	0,96
	10%	2	05,66	0,98
		6,8	11,32	0,94
		10	15,17	0,96
	20%	2	05,05	0,99
		6,8	09,64	0,95
		10	08,42	0,97
	50%	2	11,10	0,96
		6,8	05,00	0,91
		10	08,17	0,95
	80%	2	10,75	0,97
		6,8	05,41	0,90
		10	05,36	0,90
	90%	2	05,48	0,93
		6,8	05,35	0,91
		10	03,56	0,90
	99%	2	05,10	0,94
		6,8	04,97	0,93
		10	05,13	0,94

Nous remarquons que les coefficients de corrélation de la cinétique de gonflement de premier ordre varient de 0,90 à 0,99 (Bhattacharyya et Kumar Ray. **2015**) , pour l'ensemble des hydrogels. Nous remarquons qu'à pH=2, le gonflement des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) à 1%, 10%, 20%, 50% et 80% obéit à une cinétique d'ordre 1. Ce comportement est plus marqué dans le cas des hydrogels à 1% et 20% en ADAB. Cependant pour la majorité des hydrogels, le gonflement ne suit pas une cinétique d'ordre 1 (Roy et De. **2014**) .

Les résultats obtenus avec l'hypothèse d'une cinétique de gonflement de premier ordre, nous ont amenés à vérifier l'hypothèse d'une cinétique de gonflement de second ordre (Dragan et Apopei, 2011). Après linéarisation de l'équation cinétique de second ordre, nous avons obtenus les résultats qui sont reportés dans les figures III.12 à III.18

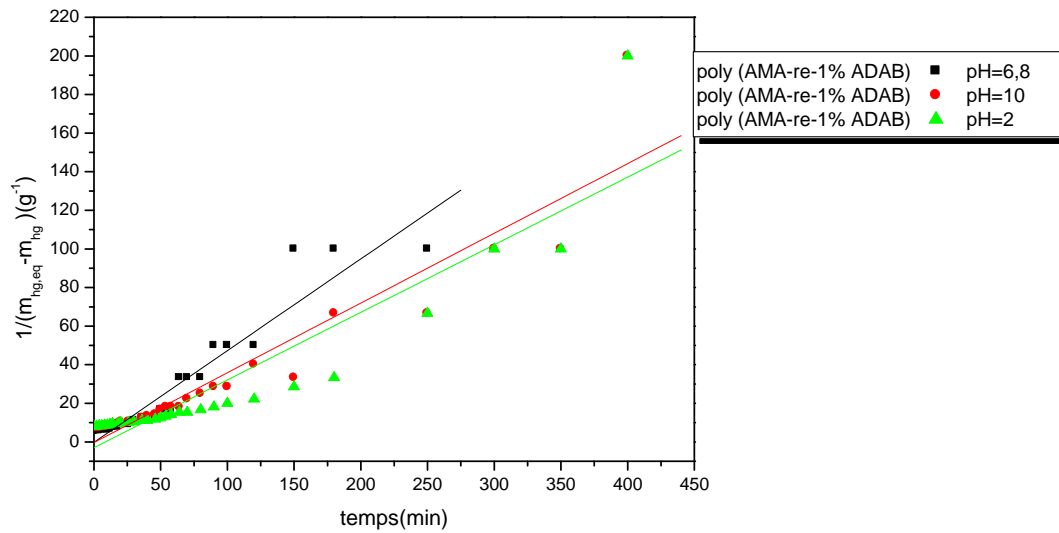


Figure III.12 : Cinétique de gonflement de second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-1%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

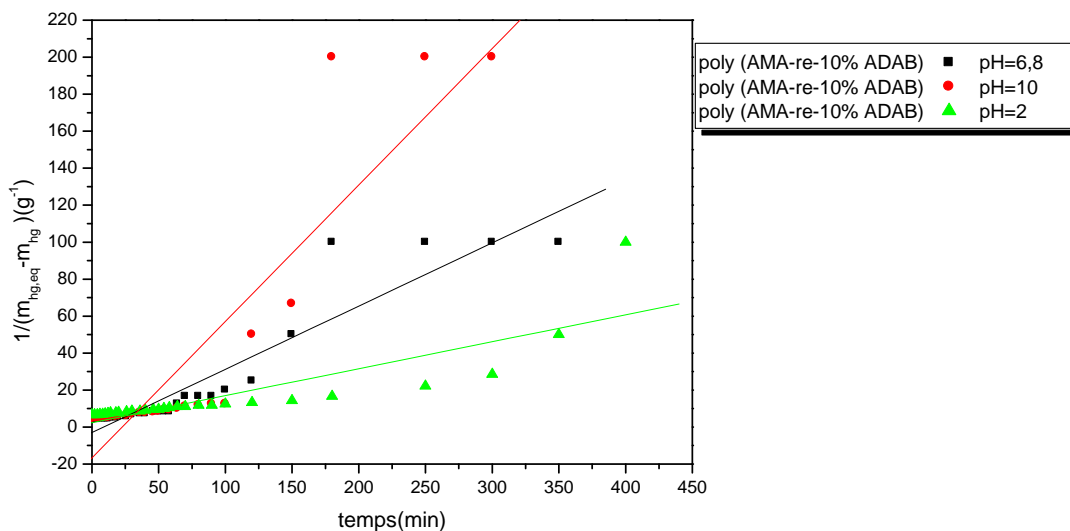


Figure III.13 : Cinétique de gonflement de second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-10%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

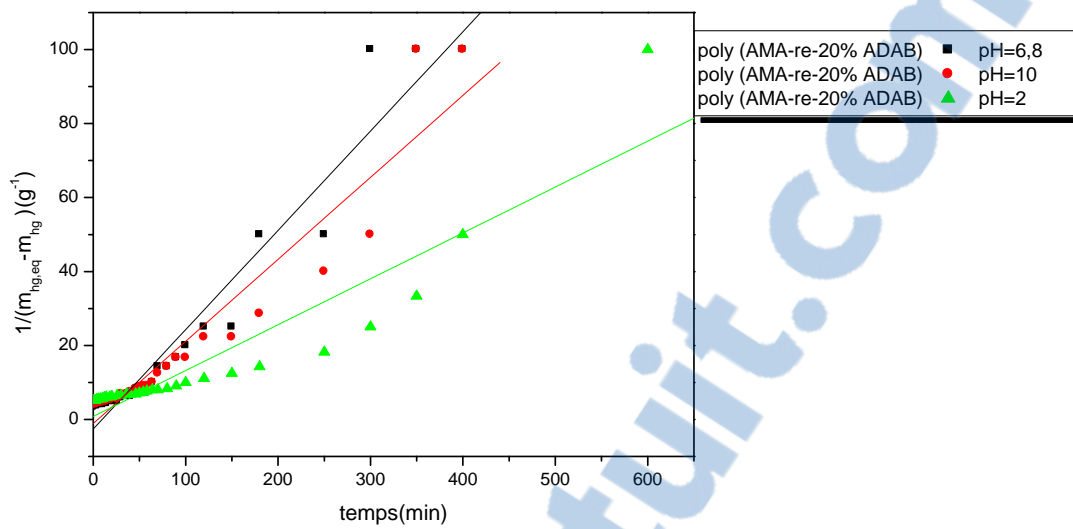


Figure III.14 : Cinétique de gonflement de second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-20%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

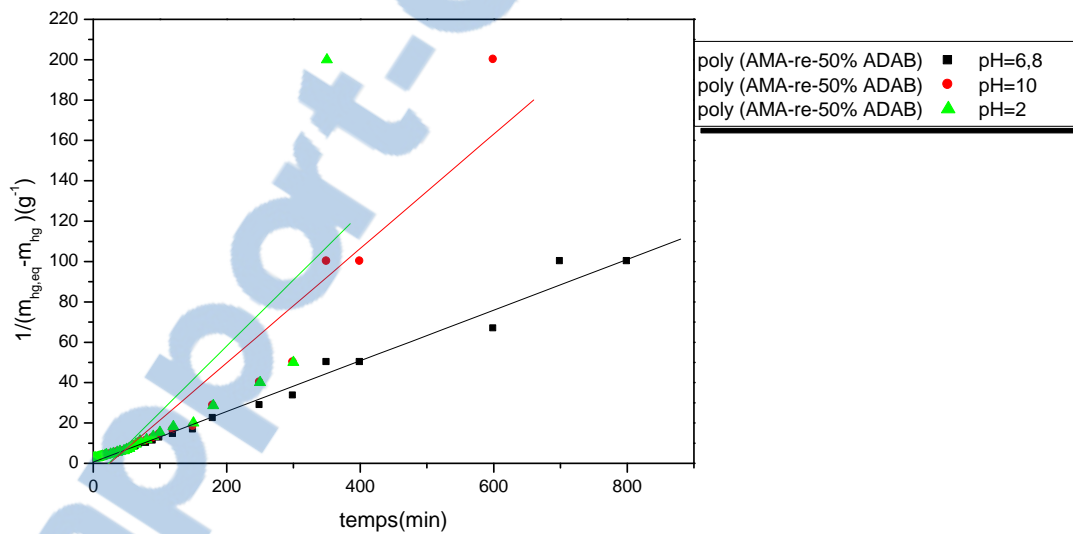


Figure III.15 : Cinétique de gonflement de second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-50%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

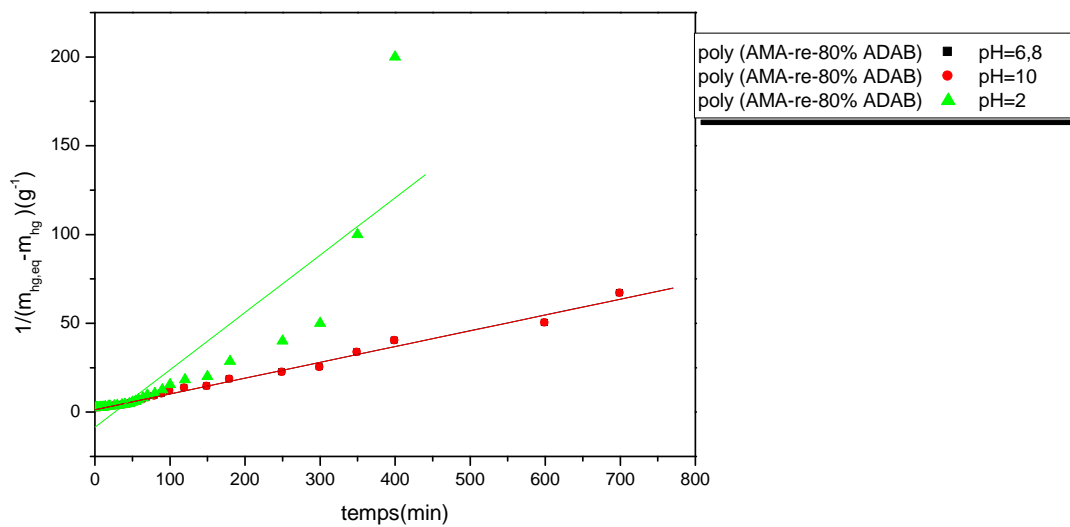


Figure III.16 : Cinétique de gonflement de second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-80%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

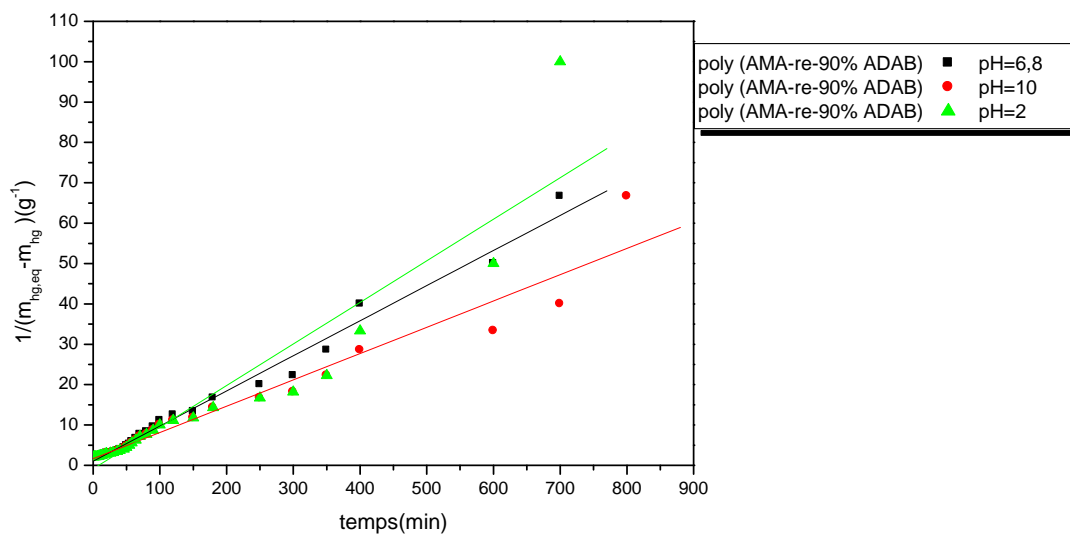


Figure III.17 : Cinétique de gonflement de second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-90%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

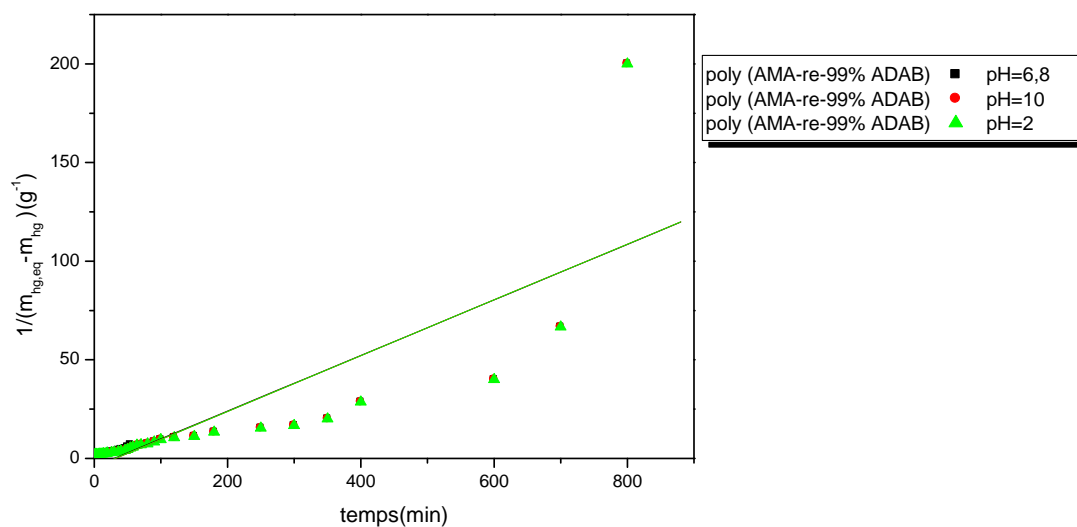


Figure III.18: Cinétique de gonflement de second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-1%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

Nous avons déterminé les coefficients de corrélation R^2 ainsi que les constantes de vitesse (k_2) de gonflement (Hezaveh et Muhamad. **2013**) des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), en fonction du temps. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau **III.4**

Tableau III.4 : Constantes de vitesse de gonflement des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) et coefficients de corrélation, à différents pH.

hydrogels	ADAB (%mol)	pH	K ₂ . (g ⁻¹ min ⁻¹)	a m _{hg,eq,exp} (g)	b m _{hg,eq,cal} (g)	R ²
poly (AMA-re-ADAB)	1%	2	0.350	0,175	3.440	0,95
		6,8	0.470	0,230	4.560	0,95
		10	0.360	0,190	0.344	0,94
	10%	2	0.140	0,200	0.414	0,85
		6,8	0.340	0,310	0.341	0,94
		10	0.730	0,270	0.341	0,90
	20%	2	0.120	0,245	1.250	0,92
		6,8	0.260	0,350	0.390	0,97
		10	0.220	0,310	0.920	0,95
	50%	2	0.320	0,435	0.130	0,80
		6,8	0.120	0,505	1.690	0,99
		10	0.28	0,485	0.145	0,95
	80%	2	0.320	0,450	0.116	0,97
		6,8	0.088	0,545	0.770	0,90
		10	0.088	0,505	0.750	0,90
	90%	2	0.103	0,530	1.190	0,87
		6,8	0.086	0,560	0.950	0,99
		10	0.065	0,545	0.610	0,99
	99%	2	0.140	0,555	0.225	0,93
		6,8	0.140	0,575	0.242	0,99
		10	0.140	0,565	0.224	0,97

(a) Les valeurs de m_{hg,eq,exp} ont été déterminées par pesée..

(b) les valeurs de m_{hg,eq,cal} ont été calculées à partir des pentes des droites $\frac{1}{m_{hg,eq} - m_{hg}} = f(t)$.

Nous remarquons que les valeurs des coefficients de corrélation de la cinétique de gonflement de second ordre varient de 0.8 à 0,99. Nous constatons que le coefficient de corrélation prend

une valeur maximale de 0,99 (Liu et coll. **2014**) uniquement pour les hydrogels à 50%, à 90% et à 99% en ADAB, respectivement :

-à pH=6.8

-à pH=6.8 et 10

- à pH= 6.8

Ce résultat montre que la majorité des hydrogels, la cinétique de gonflement n'obéit pas une cinétique de second ordre. Ce résultat confirme que les valeurs des masses des hydrogels gonflés à l'équilibre déterminées par pesée qui sont différentes de celles des masses des hydrogels gonflés à l'équilibre calculées. On peut donc conclure que la vitesse de gonflement de ces hydrogels n'obéit pas à une cinétique de second ordre.

En nous inspirant des résultats des travaux de (Katime et coll.**2001**) nous avons été amenés à vérifier l'hypothèse d'une cinétique de gonflement de pseudo second ordre, en utilisant l'équation :

$$\frac{t}{m_{hg}} = \frac{1}{k_{p,2} m_{hg,eq}^2} + \frac{1}{m_{hg,eq}} t \quad (\text{III.5})$$

$K_{p,2}$ est la constante de vitesse spécifique de pseudo ordre2

A partir de l'équation III.5, nous avons déterminé les résultats qui sont portés dans les figures III.19-III.25

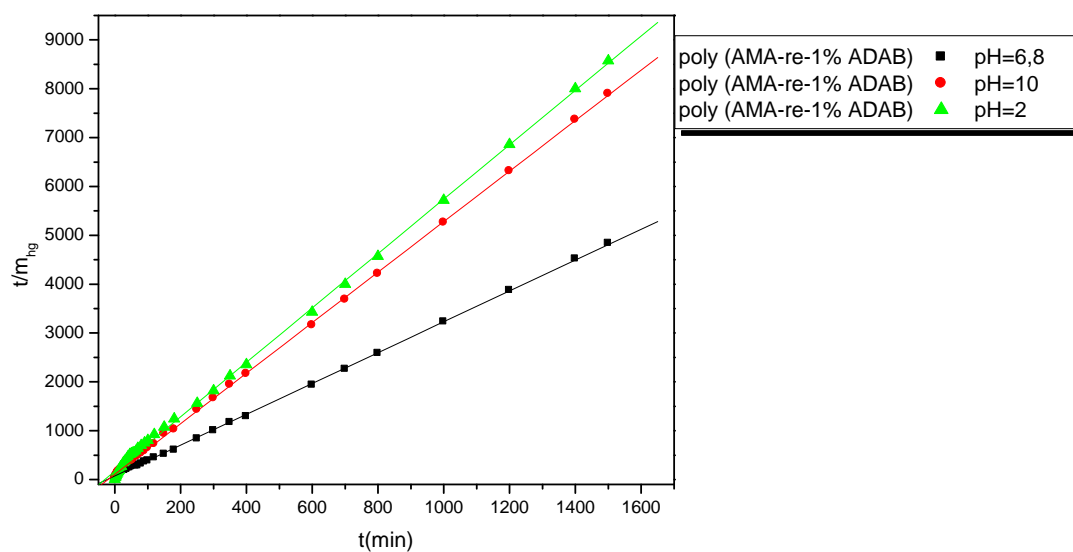


Figure III.19 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-1%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

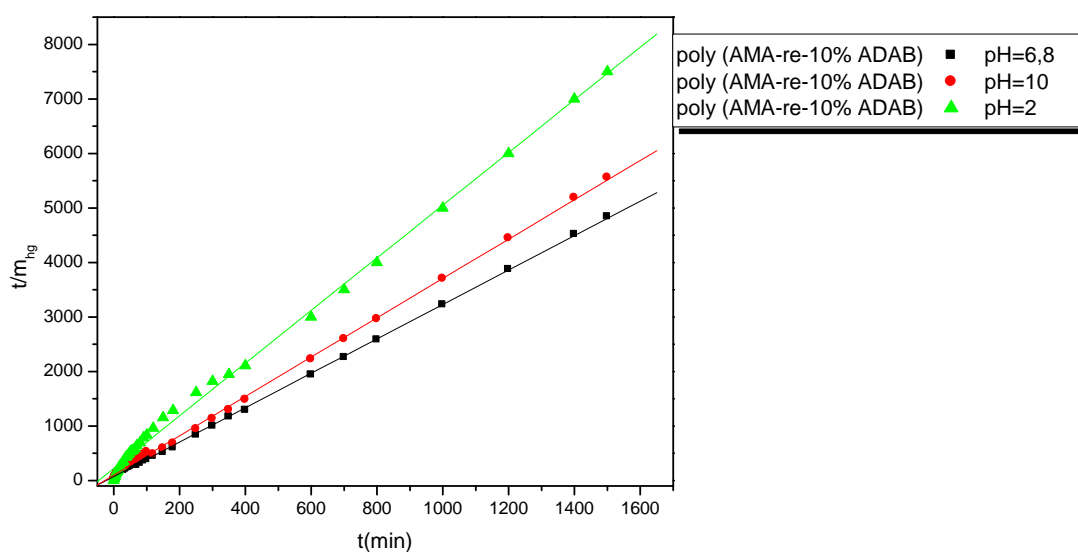


Figure III.20 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-10%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

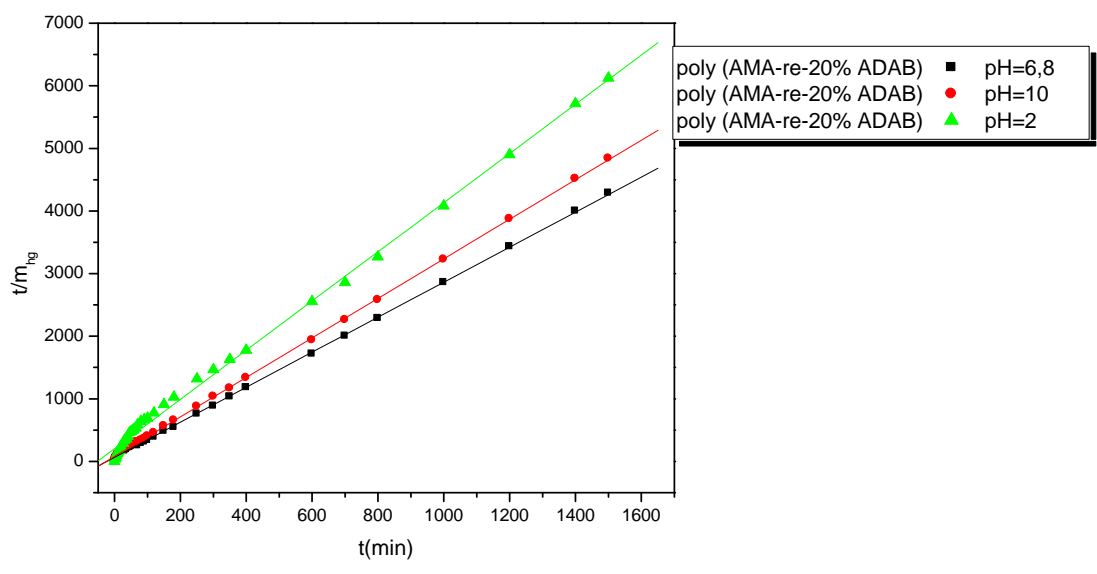


Figure III.21 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-20%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

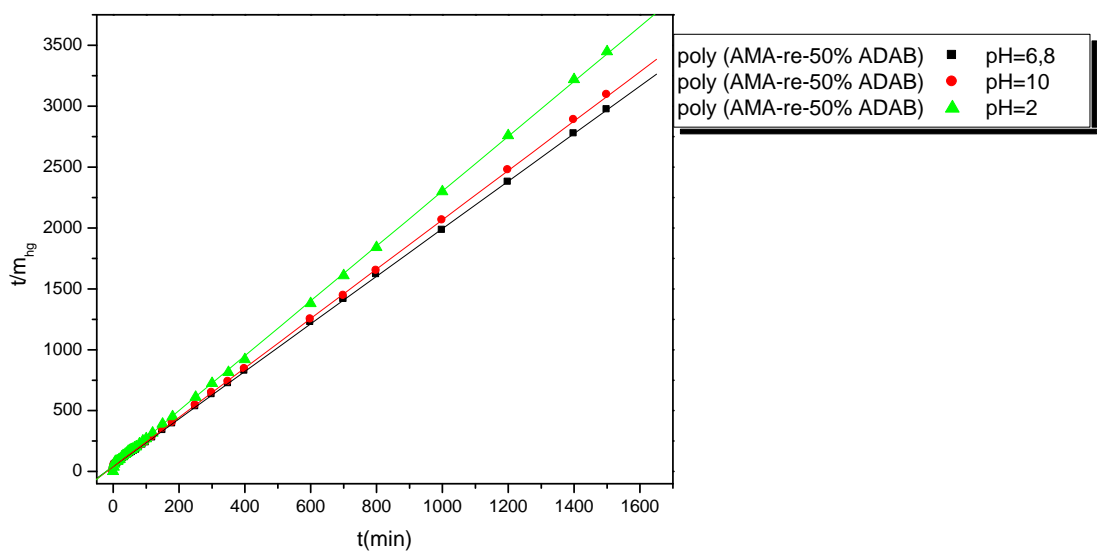


Figure III.22 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-50%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

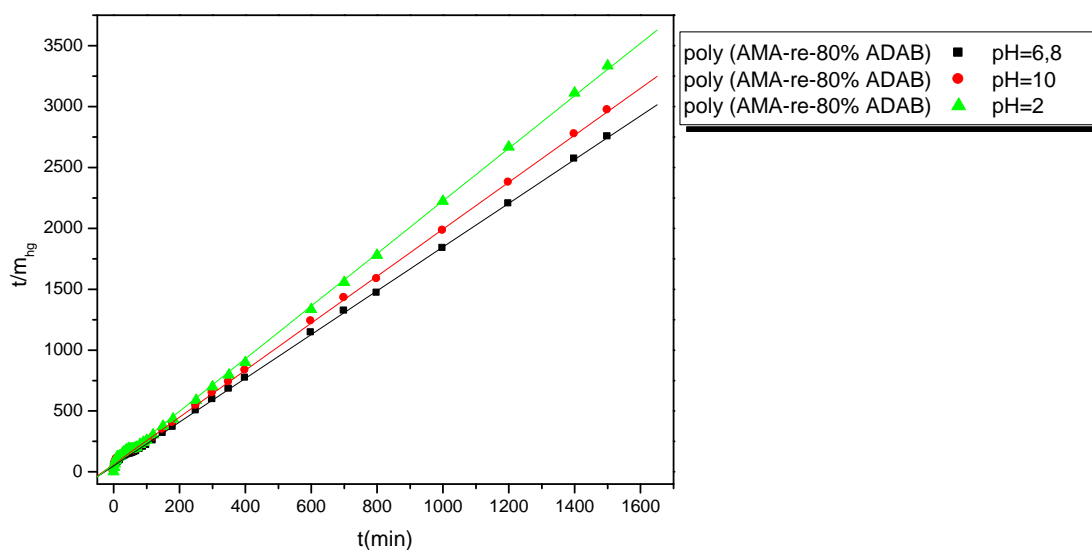


Figure III.23 : *Cinétique de gonflement de pseudo second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-80%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)*

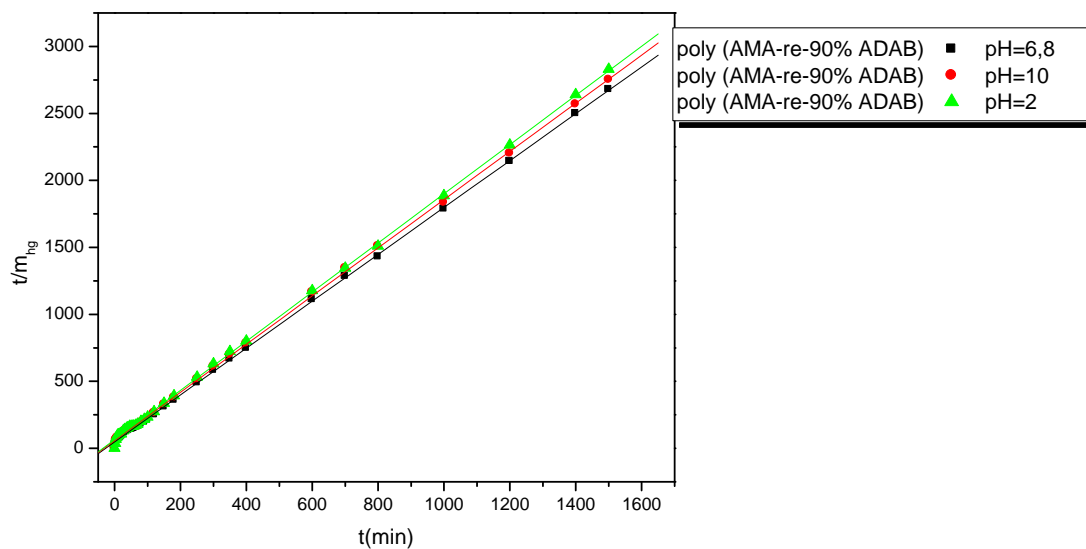


Figure III.24: *Cinétique de gonflement de pseudo second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-90%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)*

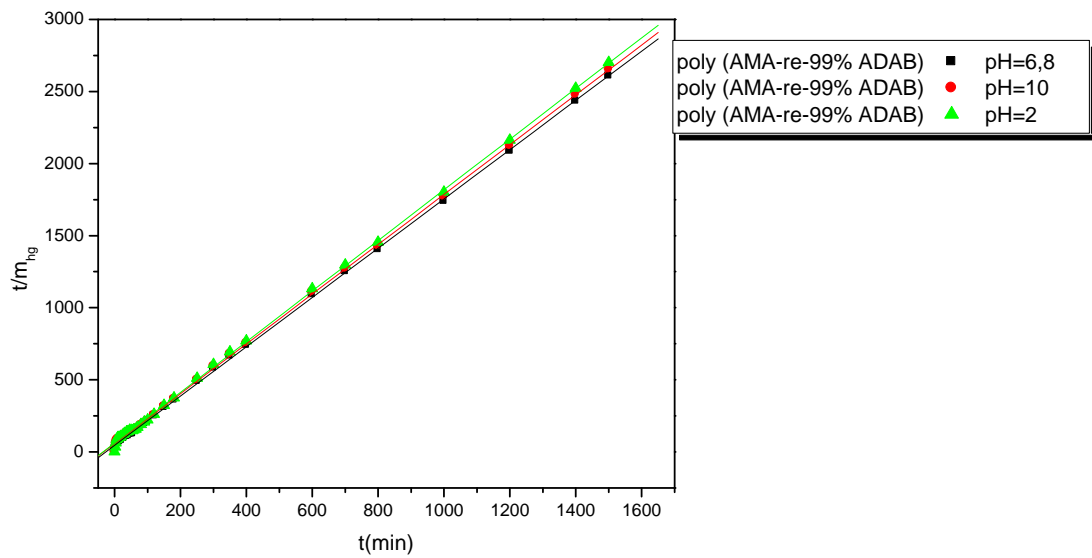


Figure III.25 : Cinétique de gonflement de pseudo second ordre des hydrogels de poly (AMA-re-99%ADAB), à différents pH ($m_{hydrogel} = 50mg$)

Nous constatons ainsi que pour l'ensemble des hydrogels aux valeurs de pH utilisées, les tracés des courbes $t/m_{hg}=f(t)$ sont linéaires, ce qui montre que le gonflement de ces hydrogels, obéit à une cinétique de pseudo ordre 2.

A partir des courbes, nous avons alors déterminé les valeurs des constantes cinétiques ou constantes de vitesses ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.5

Tableau III.5 : valeurs des constantes de vitesse de gonflement des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) et des coefficients de corrélation

Hydrogels	ADAB (% mol)	pH	$K_{p,2}$ $g^{-1}.min^{-1}$	$m_{hg,eq,exp}$ (g)	a $m_{hg,eq,cal}$ (g)	R^2
poly (AMA-re-ADAB)	1	2	0,189	0,175	0,179	0,99
		6.8	0,259	0,230	0,280	0,99
		10	0,255	0,190	0,193	0,99
	10	2	0,112	0,200	0,207	0,99
		6.8	0,143	0,310	0,317	0,99
		10	0,138	0,270	0,277	0,99
	20	2	0,080	0,245	0,251	0,99
		6.8	0,124	0,350	0,357	0,99
		10	0,133	0,310	0,316	0,99
	50	2	0,077	0,435	0,444	0,99
		6.8	0,096	0,505	0,512	0,99
		10	0,106	0,485	0,493	0,99
	80	2	0,075	0,450	0,463	0,99
		6.8	0,066	0,545	0,556	0,99
		10	0,062	0,505	0,518	0,99
	90	2	0,055	0,530	0,544	0,99
		6.8	0,066	0,560	0,571	0,99
		10	0,057	0,545	0,556	0,99
99	2	0,052	0,555	0,569	0,99	
	6.8	0,066	0,575	0,585	0,99	
	10	0,054	0,565	0,579	0,99	

(a) les valeurs de $m_{hg,eq,cal}$ ont été déterminées par les pentes des droites $t/m_{hg}=f(t)$.

Les résultats du tableau III.5 montrent que le système de gonflement est en bon accord avec ce modèle cinétique de pseudo ordre 2 (Huang et coll. 2012), puisque d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation sont égales à 0,99, d'autre part, les valeurs des masses d'hydrogels gonflés à l'équilibre calculées ($m_{hg,eq,cal}$) concordent avec celles des masses d'hydrogels à l'équilibre déterminées par pesée ($m_{hg,eq,exp}$). Nous constatons également que pour toutes les valeurs de pH, les valeurs de constante de vitesse $K_{p,2}$ sont inversement proportionnelles aux taux d'ADAB, ce qui montre qu'elles varient dans le sens que celles des taux de gonflement (voir page 42-43)

III.2 Conclusion

Nous avons étudiés les propriétés de gonflement d'hydrogel de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée au différents pH à température ambiante qui sont exprimées par le taux de gonflement et la cinétique de gonflement. Les résultats obtenus montrent que:

Variations des taux de gonflement en fonction du temps montrent que les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre, dans l'eau distillée à 25°C, au différents pH (milieu neutre, basique ou acide), sont proportionnelles aux taux d'ADAB, incorporé dans chaque hydrogel. Ces résultats pourraient s'expliquer par l'incorporation de plus en plus importante d'ADAB qui montre une hydrophilie plus importante que celle de l'acide méthacrylique.

Les valeurs des taux de gonflement au milieu basique sont supérieures à celles observées en milieu acide, ces valeurs des taux de gonflement sont proportionnelles aux taux d'ADAB. En effet, en milieu basique il ya extension du réseau à la suite des interactions répulsion entre les groupes carboxylates alors qu'en milieu acide la formation de liaisons hydrogène entre les groupes carboxylique provoque une contraction du réseau qui entraîne par la suite, une diminution des taux de gonflement.

Les taux de gonflement en poids à l'équilibre, des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) en milieu neutre sont plus élevés que ceux observés en milieu acide. Ces résultats montrent également les taux de gonflement en poids à l'équilibre dépendent de manière sensible de la nature du solvant. Dans le cas de l'eau, malgré l'extension du réseau en milieu basique, l'eau sous sa forme non ionique ne présente pas d'affinité par rapport aux groupes carboxylates. En milieu acide, les liaisons hydrogène entre les groupes carboxyliques provoquent une contraction du réseau et gêne donc l'inclusion de l'eau.

Les valeurs d'Index de Réactivité (IR) obtenues montrent que les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont sensibles au pH. Ces résultats confirment la dépendance du taux de gonflement vis-à-vis du pH.

Les coefficients de corrélation de la cinétique de gonflement de premier ordre varient de 0,90 à 0,99, pour la majorité des hydrogels, le gonflement ne suit pas une cinétique d'ordre 1

Les valeurs des coefficients de corrélation de la cinétique de gonflement de second ordre varient de 0.8 à 0,99. Nous constatons que le coefficient de corrélation prend une valeur maximale de 0,99 uniquement pour les hydrogels à 50%, à 90% et à 99% en ADAB, respectivement :

-à pH=6.8

-à pH=6.8 et 10

- à pH= 6.8

Ce résultat montre que la majorité des hydrogels, la cinétique de gonflement n'obéit pas une cinétique de second ordre. Ce résultat confirme que les valeurs des masses des hydrogels gonflés à l'équilibre déterminées par pesée qui sont différentes de celles des masses des hydrogels gonflés à l'équilibre calculées. On peut donc conclure que la vitesse de gonflement de ces hydrogels n'obéit pas à une cinétique de second ordre.

le système de gonflement est en bon accord avec ce modèle cinétique de pseudo ordre², puisque d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation sont égales à 0,99, d'autre part, les valeurs des masses d'hydrogels gonflés à l'équilibre calculées ($m_{hg,eq,cal}$) concordent avec celles des masses d'hydrogels à l'équilibre déterminées par pesée ($m_{hg,eq,exp}$). Nous constatons également que pour toutes les valeurs de pH, les valeurs de constante de vitesse $K_{p,2}$ sont inversement proportionnelles aux taux d'ADAB, ce qui montre qu'elles varient dans le sens que celles des taux de gonflement.

Références

Tedric: Electric-field-controlled synthesis of HPMA hydrogels containing self-organized arrays of micro-channels, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45, 2593–2600 (2007).

D. Zhang et al: Research on the Long Time Swelling Properties of Poly (vinyl alcohol)/Hydroxyl apatite Composite Hydrogel, *Journal of Bionic Engineering*, 6, 22–28 (2009).

B. Ji et al: Manufacture of prosthetic nucleus and analysis of stress relaxation properties, *Journal of University of Science and Technology Beijing (in Chinese)*, 27, 589–592 (2005).

E. Jabbari'et S .Nozari: polyacrylic acid in aqueous solution, *Iranian Polymer Journal*, 8, 263-269 (1999).

G. Liu et al: Advances in hydrogel, *Polymer Materials Science and Engineering (in Chinese)*, 18, 54–57 (2002).

Z.Zhang et al: Synthesis and properties of thermosensitive, crown ether incorporated poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel, *polymer*, 43, 4823-4827 (2002).

T.Inoue et al:A hydrophobically-modified bioadhesive polyelectrolyte hydrogel for drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 49, 167–176 (1997).

L. Fan et al: Preparation and characterization of quaternary ammonium chitosan hydrogel with significant antibacterial activity, *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 830–836 (2015)

T.E. Dudu et al: Removal of As(V), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous environments by poly(acrylonitril-co-acrylamidopropyl-trimethyl ammonium chloride)-based hydrogels, *Journal of Environmental Management*, 161, 243-251 (2015)

M. Micic et al: Radiation-induced synthesis and swelling properties of p(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid/oligo (ethylene glycol) acrylate) terpolymeric hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1451–1455 (2012)

K.Wang et al: Synthesis and characterization of poly (methoxyl ethylene glycol-caprolactone-co-methacrylic acid-co-poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate) pH-sensitive hydrogel for delivery of dexamethasone, *International Journal of Pharmaceutics*, 389, 130–138(2010)

K.Wang et al : Synthesis and characterization of biodegradable pH-sensitive hydrogels based on poly(3-caprolactone), methacrylic acid, and poly(ethylene glycol), *Polymer Degradation and Stability*, 94; 730–737 (2009)

S.Zhao et al: Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-

based semi-IPN hydrogel composites, *Composites: Part B* 43, 1570–1578 (2012)

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

H. Schott: Kinetics of swelling of polymer and their gels, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81, 467–470 (1992)

H. Lin et al: Dynamic mechanical and swelling properties of maleated hyaluronic acid hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, 123, 381–389 (2015)

L. Ninni et al: Swelling equilibrium of hydrogels of (N-isopropyl acrylamide + anionic and cationic comonomers) in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and modeling, *Fluid Phase Equilibria*, 337, 137–149 (2013)

C.G. (Kees) de Kruif et al: Water holding capacity and swelling of casein hydrogels, *Food Hydrocolloids*, 44, 372-379 (2015)

R. Bhattacharyya, S. Kumar Ray : Adsorption of industrial dyes by semi-IPN hydrogels of Acrylic copolymers and sodium alginate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 92–102 (2015)

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

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

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

J. Liu et al: Characterization and swelling–deswelling properties of wheat straw cellulose based semi-IPNs hydrogel, *Carbohydrate Polymers*, 107, 232–240 (2014)

I.Katime et al: Controlled release of aminophylline from poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Polymer International*, 50, 869–874 (2001)

Y. Huang et al: Preparation and swelling properties of graphene oxide/poly(acrylic acid-co-

acrylamide) super-absorbent hydrogel nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 401, 97–106 (**2012**)

CHAPITRE IV :
EVALUATION ET ETUDE
DES CAPACITES DE
SORPTION COLORANTS
ROUGE DE BEMACIDE,
ORANGE DE METHYLE ET
BLEU DE METHYLE

IV. Introduction

L'étude des propriétés de gonflement des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) a été mise à profit en nous fixant comme objectif l'étude, parmi leurs nombreuses applications potentielles, de leur utilisation dans le domaine de l'environnement. Nous avons alors étudié la sorption, par ces réseaux, de colorants industriels, en l'occurrence, le rouge de bémacide, le bleu de méthyle et l'orange de méthyle. Les résultats de sorption de ces colorants ont été exprimés par les capacités de sorption.

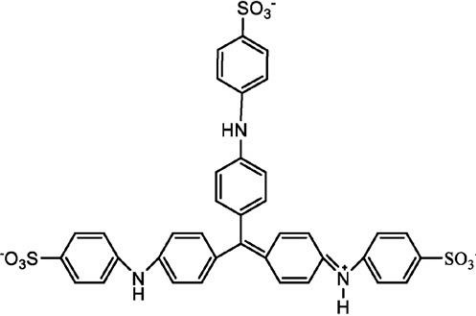
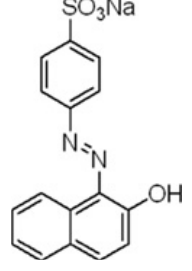
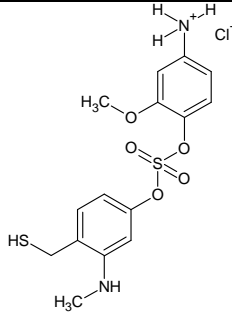
IV.1 Généralités sur les colorants

(Badruddoza et coll. **2010**; Goel et coll. **2011**) ont défini les colorants comme un grand groupe de produits chimiques organiques classés en fonction de leurs structures moléculaires, comme l'azobenzène, l'antraquinone, ou le triphénylméthane. Ces colorants sont largement utilisés dans de nombreuses industries comme l'industrie textile, les cosmétiques, l'impression du papier, l'industrie du cuir et du plastique.

(Zhang et coll.**2014**) ont montré que les colorants tels que l'orange de méthyle et le bleu de méthyle sont difficiles à dégrader en raison de leurs structures aromatiques complexes et peuvent provoquer des allergies, de la dermatite, de l'irritation et même le cancer chez l'homme. (Bhattacharyya et Sharma. **2004**; Xu et coll.**2006**)

Le tableau IV.1 donne quelques colorants usuels à structures aromatiques tels que le bleu de méthyle (BM), l'orange de méthyle (OM) et le rouge de bémacide (RB). En plus de leurs structures, ces colorants sont caractérisés par leurs charges positives ou négatives.

Tableau IV.1 : structures de colorants utilisés comme modèles de polluants organiques

Colorant	Structure	Charge
<p>Bleu de Méthyle (BM)</p> <p>(GuanghaiJing et coll. 2013)</p>		Négative
<p>Orange de Méthyle (OM)</p> <p>(Zhao et coll.2012)</p>		
<p>Rouge de Bemacide (RB)</p> <p>(Sebti et coll. 2015)</p>		Positive

IV.1.1 Les Colorants et l'environnement

les colorants résiduels et non utilisés sont habituellement rejetés dans l'environnement, ce qui provoque des problèmes de pollution (Liu et coll.2013) . Pour l'élimination de colorant lors du traitement des eaux usées, (Hameed, 2011 ; Verma et coll. 2012) ;il est nécessaire d'éliminer ces colorants des eaux usées avant leur rejet. Le traitement efficace des eaux usées contenant des teintures ou des colorants est très important.

IV.1.2 Traitement des Colorants

Les teintures se trouvant dans les eaux usées sont habituellement traitées par des moyens physiques ou par des procédés de traitement chimique. Il s'agit notamment de la dégradation photo-catalytique (Zhao et coll.2012) ,de la floculation combinée à la flottation(Cayllahua et

Torem.2011), de l'électro flocculation, de la filtration sur membrane(Alventosa-deLara.2012),de l'électrolyse interne (Wang. 2009), de la coagulation électrocinétique (Khayet et coll.2011), de l'échange d'ions (Kwak ; Park. 2012), de l'irradiation (Rauf ; Ashraf. 2009), de la précipitation (Irawan et coll. 2011), d'un traitement biologique (Oller et coll. 2011) ou d'un procédé de traitement par ozonation (Tasaki et coll. 2009 ; Meng et coll.2012) . Cependant, ces technologies ont généralement quelques inconvénients : elles coulent plus cher, donnent lieu à des produits de dégradation pouvant être toxiques, irrécupérable. De plus ces technologies ne sont pas adaptables à une large gamme de colorants se trouvant dans les eaux usées (Sakkayawong et coll. 2005; Amini et coll. 2011).

Depuis quelques années, la sorption est devenue la technique la plus populaire en raison de son efficacité, de sa simplicité d'utilisation et de son faible besoin en énergie(Shengfang et coll.2011).

Ainsi, les matériaux à base de polymères réticulés hydrophiles, tels que les hydrogels, préparés par polymérisation radicalaire ont été utilisés pour l'élimination de colorants cationiques ou anioniques (Li.2010 ; Li et coll. 2010) , en raison de leur capacité à gonfler dans une solution aqueuse. En effet, Ces hydrogels ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications prometteuses dans la résolution de certains problèmes écologiques, biologiques et industriels. En particulier, ces hydrogels ont été utilisés pour faire face à d'élimination des colorants ioniques qu'ils peuvent absorber et piéger grâce à la possession de groupes fonctionnels ioniques (Paulino et coll.2006 ; Oliveira.2003)

IV.1.3 Etude de la sorption des colorants

De nombreux auteurs ont synthétisé des matériaux poreux ioniques, insolubles dans les solutions aqueuses, capable de sorber des colorants industriels, avec une capacité de sorption élevée.

La capacité de sorption q (mg/g) représente la quantité de colorant absorbé (mg) par gramme d'adsorbant (g) .

q_t est la capacité de sorption au temps t .

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

q_t : capacité d'adsorption du colorant (mg/g).

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

C_t : concentration du colorant au cours du temps (mg/L).

V : volume de la solution (mL).

m : masse de l'hydrogel sec (g).

(Yang ; Ni.2012) ont synthétisé un hydrogel hybride de poly (acrylamide (AM)-co-Chlorure de diallyl diméthyl ammonium(DADMAC)) / sol de silice) a été préparé par polymérisation en solution aqueuse, en utilisant du N, N⁰-méthylène-bis-acrylamide (MBA) comme agent de réticulant et le persulfate d'ammonium (APS) comme initiateur. Ces auteurs ont appliqué les hydrogels préparés, pour étudier la capacité de sorption (q_t) du colorant l'orange de méthyle.

Les figures IV.1 et IV.2 illustrent l'étude de la capacité de sorption de l'orange de méthyle en fonction du temps et du pH

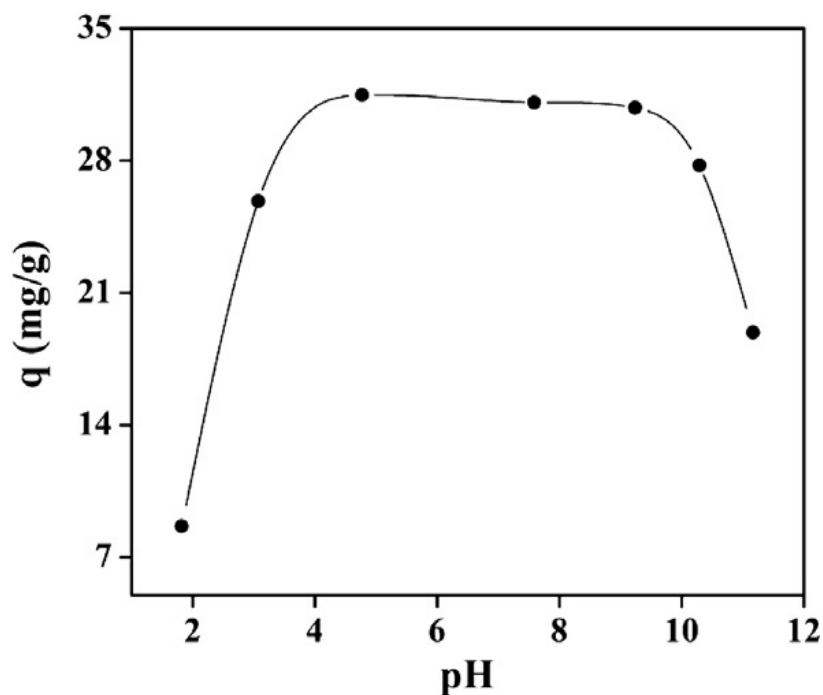


Figure IV.1 : Variations de la Capacité de sorption, en fonction du pH, du colorant orange de méthyle par le poly (acrylamide (AM)-co-Chlorure de diallyldiméthyl ammonium(DADMAC)) / sol de silice)

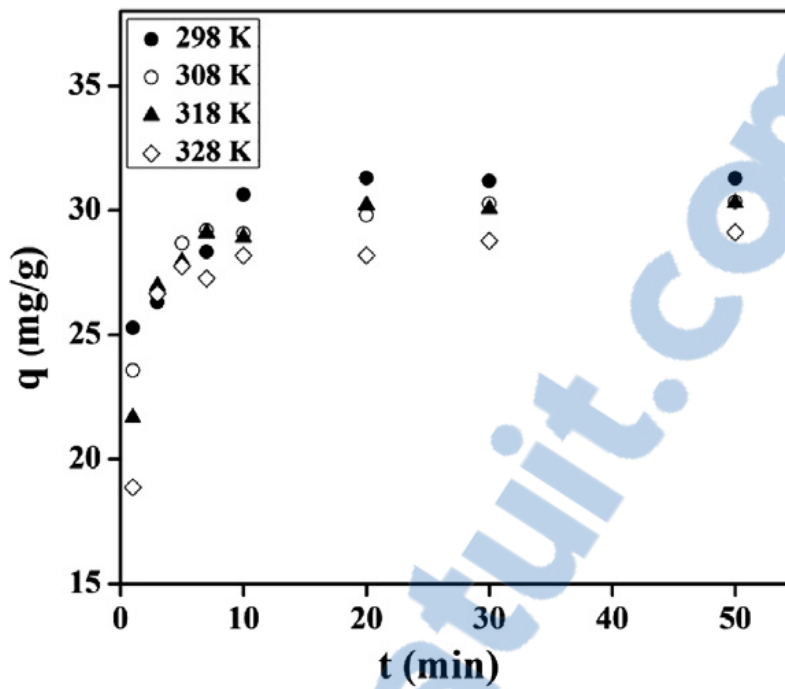


Figure IV.2 : Variations de la Capacité de sorption, en fonction du temps, du colorant orange de méthyle par d'hydrogel de poly (acrylamide (AM)-co-Chlorure de diallyldiméthyl ammonium(DADMAC)) / sol de silice), à différentes températures

La figure IV.1 montre que la capacité de sorption de poly (acrylamide (AM)-co-Chlorure de diallyldiméthyl ammonium(DADMAC)) / sol de silice) à pH=4.7 est supérieure à celles des capacités de sorption à pH=2, 3.5, 7.6, 9.5, 11.3, la figure IV.2 montre également que les variations des capacités de sorption, en fonction du temps, à 298K est supérieure de celles des capacités de sorption à différentes températures de 308, 318, 328.

(Zhao et coll. 2012) ont préparé des hydrogels composites à base de polymères à chaînes Semi-Interpénétrées (Semi-IPN) pour étudier la sorption de colorant orange de méthyle. Ces hydrogels ont été préparés par photo-polymérisation de l'acrylamide (AM) en présence de polyéthylène glycol(PEG) et de chitosane (CS). La cinétique de sorption du colorant par ces hydrogels composites a été étudiée en solution aqueuse. La figure IV.3 montre des photos qui illustrent la sorption du colorant orange de méthyle par ces hydrogels.

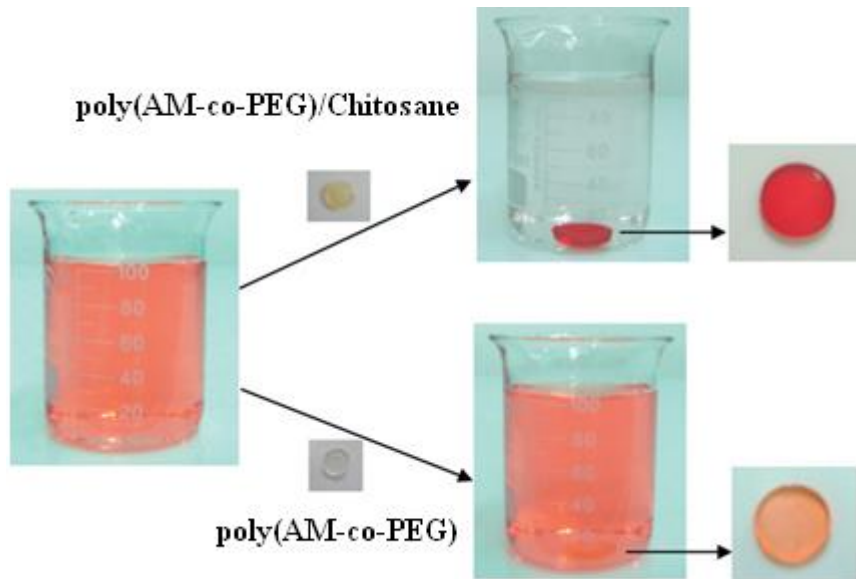


Figure IV.3 : Photographies illustrant la sorption du colorant orange de méthyle par un hydrogel composite, $pH=2$, concentration= $30mg/l$, température= $25^{\circ}C$

La figure IV.3 montre que le composite de poly((AM-co-PEG)/chitosane) absorbe mieux que l'hydrogel de poly(AM-co-PEG).

(Fan et coll.2012) ont synthétisé un nouveau nano adsorbant de β -Cyclodextrine-chitosane(CDC) modifié par Fe_3O_4 . La nanoparticule a été préparée à partir d'une solution aqueuse par greffage du CDC sur la surface de la magnétite, pour l'élimination du bleu de méthyle(BM).

La figure IV.4 donne le schéma de l'élaboration du nano-adsorbant CDC et de son application à la sorption du colorant.

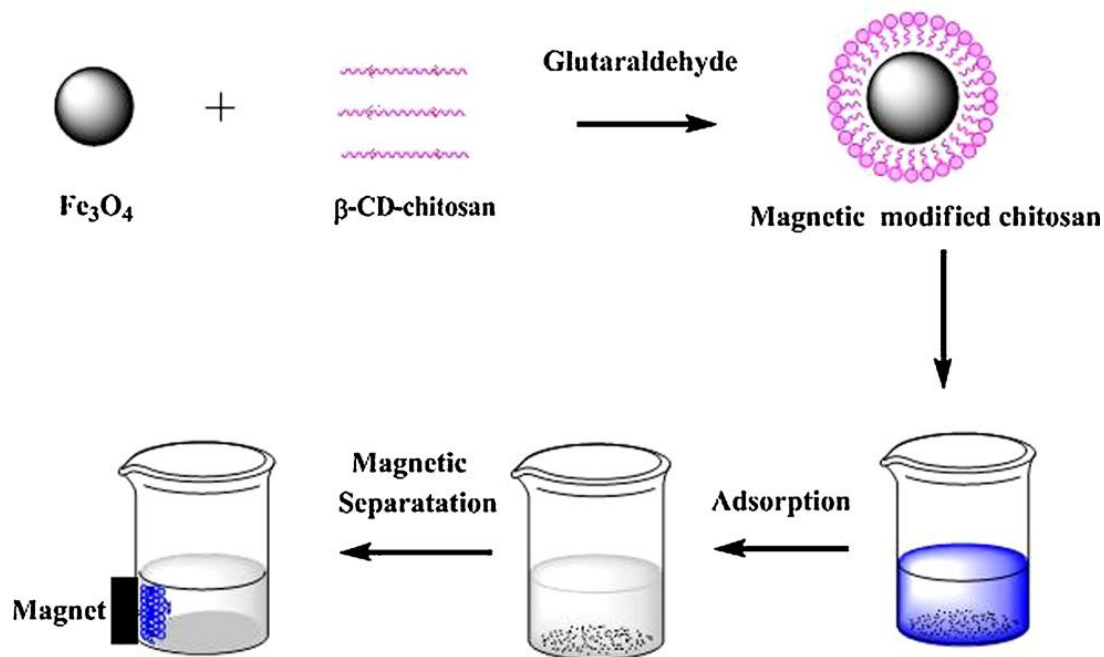


Figure IV.4. Synthèse de β -Cyclodextrine-chitosane modifié à la surface de la magnétite (CDCM) et son application à l'élimination du bleu de méthyle ^[32].

IV.2 Etude de la sorption des colorants rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

L'étude des propriétés de gonflement des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) nous a ainsi amenés à les appliquer dans la sorption des colorants organiques (Gan et coll.2015)

Nous nous sommes ainsi intéressés au processus de sorption de ces colorants par l'étude des capacités de sorption en solution aqueuse en tenant compte de 3 paramètres : le temps, la nature du milieu c'est-à-dire le pH, ainsi que la concentration du colorant(Wang et coll.2015)

IV.2.1 Capacités de sorption du rouge de bémacide par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

Nous avons suivi, au cours du temps, l'évolution des capacités de sorption du rouge de bémacide des hydrogels de poly(AMA-re-ADAB) à $\text{pH}=6.8$ et à $\text{pH}=10$. Celles-ci ont été déterminées selon l'équation (IV.1) (page.72). Les résultats obtenus sont reportés dans la figure IV.5.

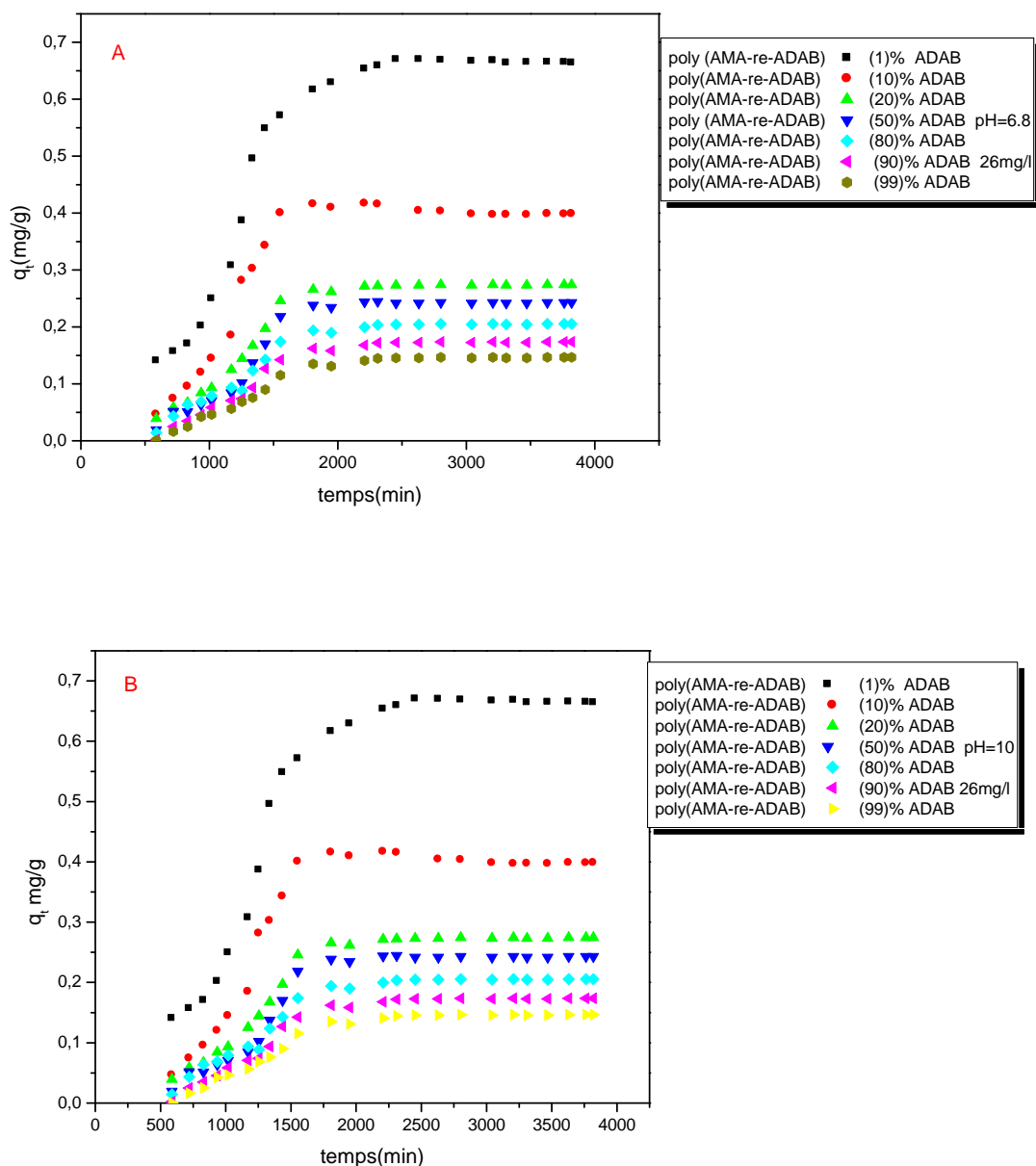


Figure IV.5: Variations des Capacités de sorption du rouge de bémacide, en fonction du temps des hydrogels de poly(AMA-re-ADAB) à différents taux d'ADAB.

($C_0=26\text{mg/l}$ concentration initiale en colorant et à température ambiante)

(A) PH=6.8

(B) PH=10

La **figure IV.5** montre que le temps d'arrivée à l'équilibre de sorption du colorant (Bhattacharyya et coll. **2013**) est pratiquement le même pour les hydrogels de poly(AMA-re-ADAB) contenant 10%, 20%, 50%, 80%, 90% et 99% d'ADAB. Par contre, l'arrivée à l'équilibre de sorption du colorant est plus tardive dans le cas de l'hydrogel à 1% d'ADAB.

En effet, dans ce dernier cas, du fait de la faible teneur en sites ammoniums quaternaires (Karthika et Vishalakshi. 2015), la diffusion du colorant cationique a lieu à travers l'ensemble du réseau, par contre, pour des teneurs plus importantes en ADAB, la diffusion du colorant cationique est gênée par les forces de répulsion des sites ammoniums quaternaires, ce qui entraîne une sorption partielle du colorant et donc un temps d'arrivée à saturation plus court. De plus, en milieu basique, l'effet compensateur de plus en plus important des charges des sites ammoniums quaternaires contribue à la baisse de la disponibilité des charges négatives des ions carboxylates responsables de la diffusion du colorant cationique. Il faut, en outre, souligner que les chaînes alkyles de dodécyle liées aux ammoniums quaternaires peuvent également empêcher la diffusion du colorant par gêne stérique (Shengfang et coll. 2011). Ces résultats sont confirmés par les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre qui sont inversement proportionnelles à celles des taux d'ADAB inclus dans les hydrogels.

Le tableau IV.2 donne les valeurs des capacités de sorption, à l'équilibre, des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée, aux différents pH.

Tableau IV.2 les capacités de sorption à l'équilibre du colorant par des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée. Concentrations initiale du colorant $C_0=26\text{mg/L}$ à $\text{pH}=6.8$ et $\text{pH}=10$.

Hydrogel	ADAB % en mole	$q_{e, \text{pH}=6.8}$ $C_0=26\text{mg/g}$	$q_{e, \text{pH}=10}$ $C_0=26\text{mg/g}$
Poly (AMA-re-ADAB)	1	0.615	0.665
	10	0.338	0.398
	20	0.242	0.274
	50	0.21	0.24
	80	0.176	0.2
	90	0.142	0.17
	99	0.115	0.146

Dans le but d'évaluer les capacités de sorption maximales du colorant par les hydrogels et de vérifier si elles correspondent aux capacités de sorption à l'équilibre, nous avons ainsi étudié la variation de ces dernières en fonction de la concentration initiale du colorant (Mandal et

Kumar Ray.2013) rouge de bémacide aux valeurs de pH égales à 6,8 et 10. Les résultats sont présentés dans la figure IV.6

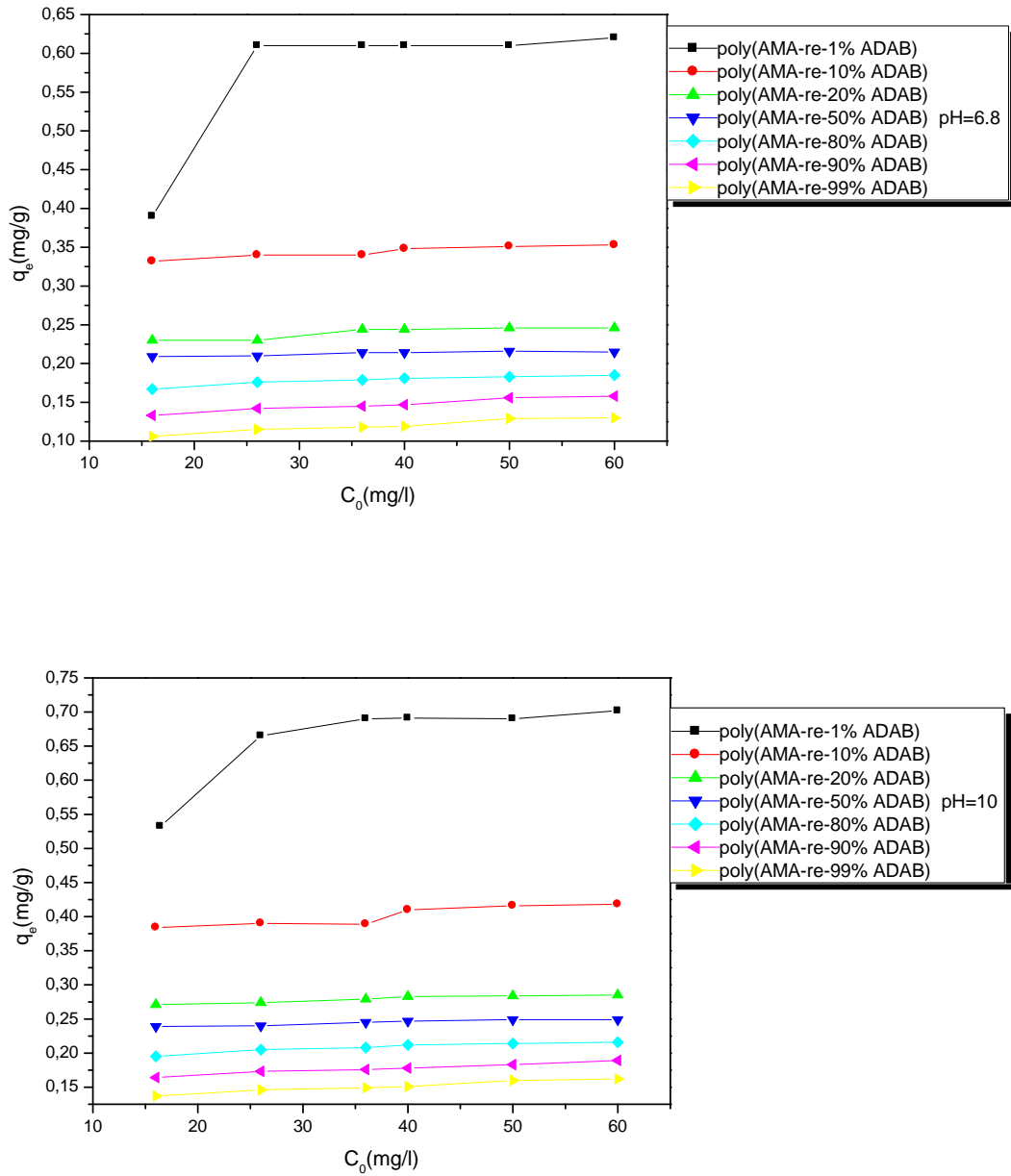


Figure IV.6 : variations des capacités de sorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant ($T=25^{\circ}C$).

L'examen des courbes montre que lorsque la concentration initiale du colorant varie de 16mg/L à 60mg/L :

-pour l'ensemble des hydrogels, nous observons une zone « plateau » qui correspond à l'équilibre de saturation du réseau. Dans cette zone, la capacité de sorption prend une valeur maximale.

- l'hydrogel contenant 1% d'ADAB n'est pas saturé pour une concentration initiale en colorant égale à 16mg/L. Il s'agit, dans ce cas, d'une capacité de sorption à l'équilibre.

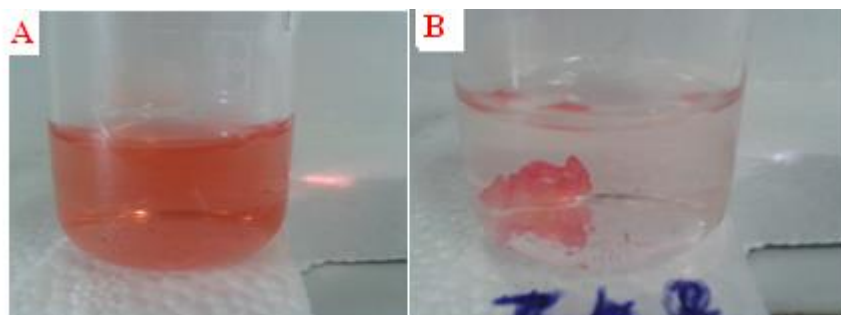
-à l'exception des hydrogels contenant 1% et 10% d'ADAB, les capacités de sorption à l'équilibre sont sensiblement égales aux capacités de sorption maximales.

-en milieu basique (pH=10), les valeurs des capacités de sorption sont supérieures à celles obtenues en milieu neutre (pH=6,8) (Vivek et Dhamodhara. 2008). En milieu basique, la formation des groupes carboxylates favorise la diffusion du colorant par attraction de charges (Sharma et coll. 2014) .Le tableau 4.3 donnent les valeurs des capacités de sorption maximales (q_{max} en mg/g).

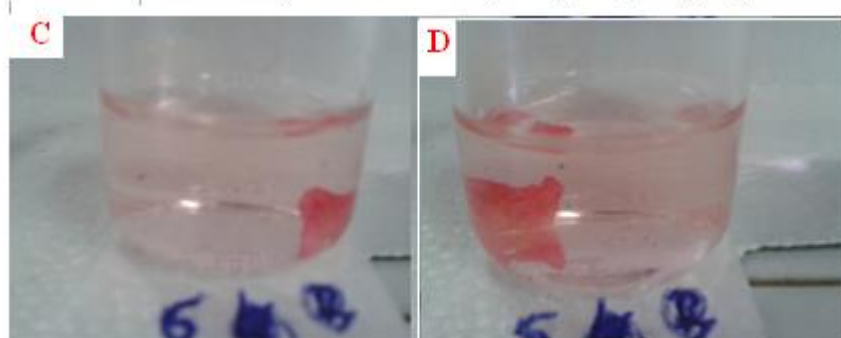
Tableau IV.3 : Valeurs des capacités de sorption maximales du bleu de méthyle des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) à pH=6.8 et pH=10.

Hydrogels	%en mole ADAB	q_{max} pH=6.8	q_{max} pH=10
poly(AMA-re-ADAB)	1	0,62	0.702
	10	0,353	0.418
	20	0,246	0.285
	50	0.216	0.249
	80	0.185	0.216
	90	0.158	0.189
	99	0.13	0.162

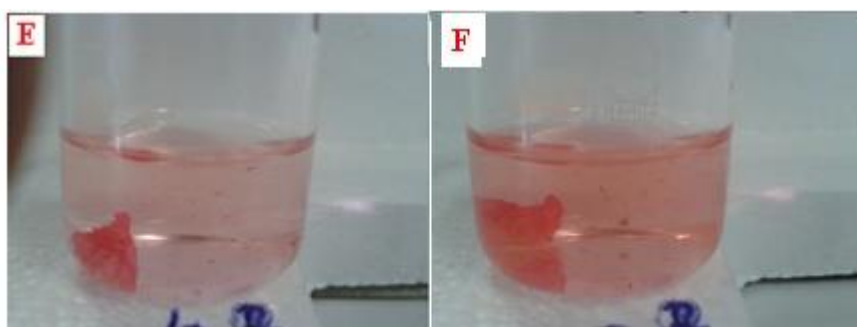
La sorption du rouge de bémacide, par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) pour une concentration initiale du colorant égale à 26mg/L est illustrée par les **figure IV.7 et IV.8**.



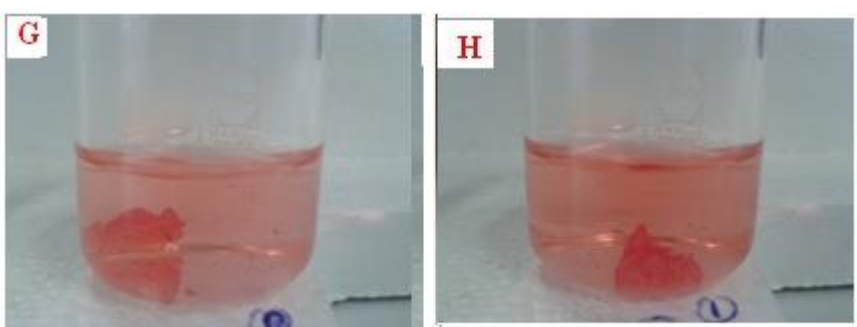
A-Avant la sorption B-sorption par hydrogel (1%ADAB)



C-Sorption par hydrogel (10%ADAB) D-Sorption par hydrogel (20%ADAB)

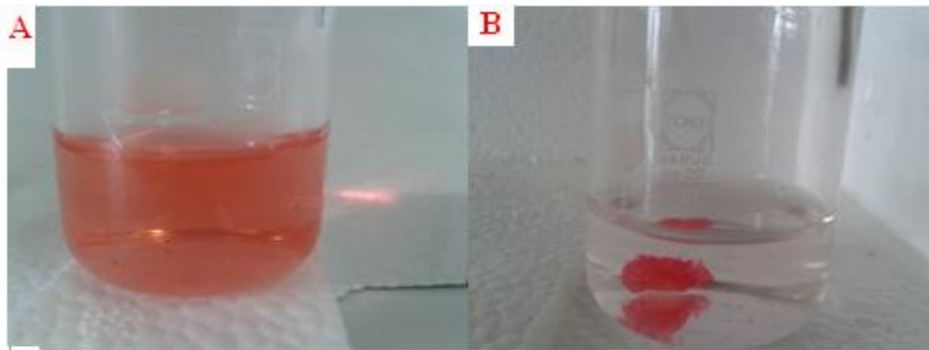


E-Sorption par hydrogel (50%ADAB) F-sorption par hydrogel (80%ADAB)



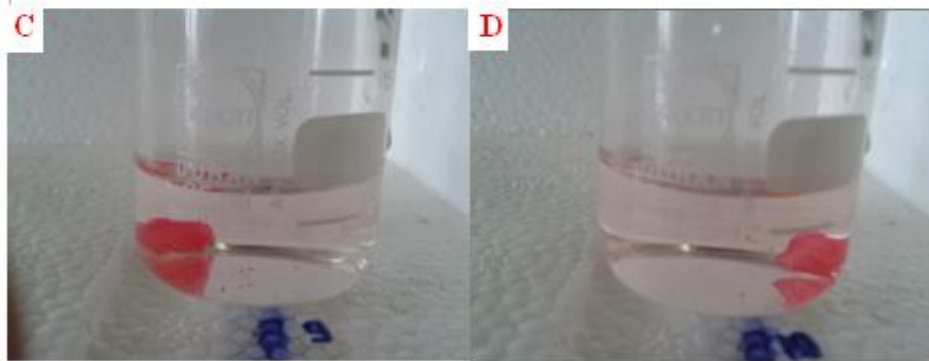
G-sorption par hydrogel (90%ADAB) H-sorption par hydrogel (99%ADAB)

Figure IV.7 : Photos montrant la sorption du colorant RB
(T = 25°C ; pH = 6,8 ; C₀ = 26 mg/L)



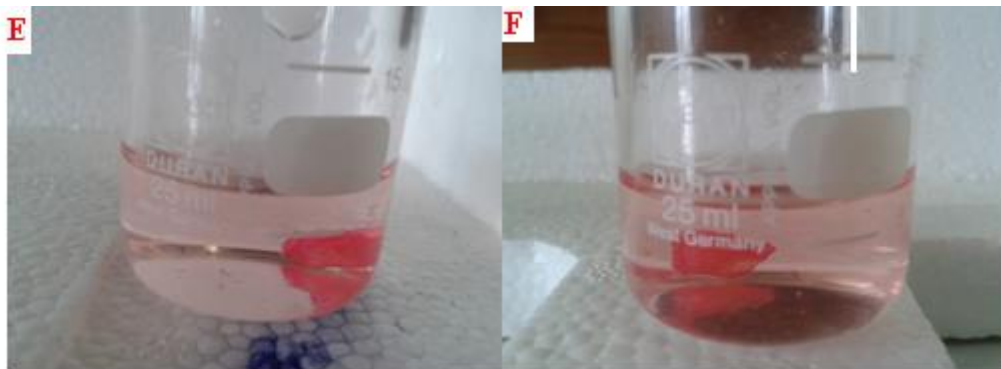
A-Avant la sorption

B-sorption par hydrogel (1%ADAB)



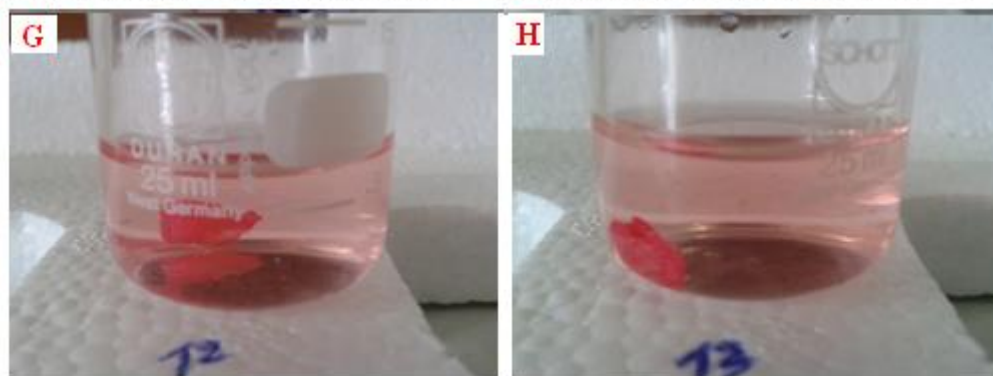
C-sorption par hydrogel (10%ADAB)

D-sorption par hydrogel (20%ADAB)



E-sorption par hydrogel (50%ADAB)

F-sorption par hydrogel (80%ADAB)



G-sorption par hydrogel (90%ADAB)

H-sorption par hydrogel (99%ADAB)

Figure IV.8 : Photos montrant la sorption du colorant RB

(T = 25°C ; pH = 10 ; C₀ = 26 mg/L)

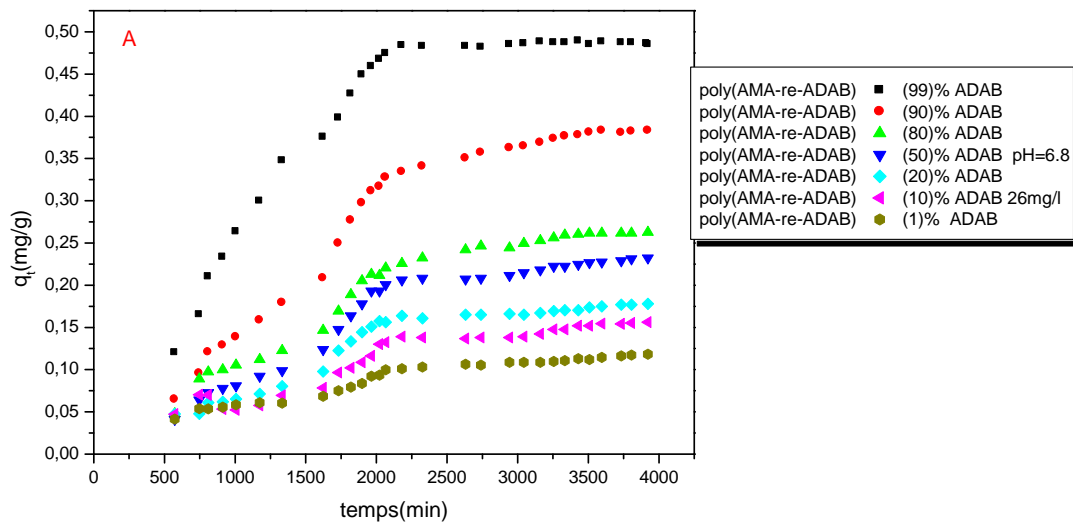
Ces photos confirment ainsi les résultats précédents :

- la sorption du colorant rouge de bémacide est favorisée en milieu basique par rapport au milieu neutre

-la sorption du colorant rouge de bémacide varie de manière inversement proportionnelle avec le taux d'ADAB inclus dans le réseau d'hydrogel.

IV.2.2 Etude des capacités de sorption du colorant orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

Nous avons également étudié les capacités de sorption de l'orange de méthyle (colorant anionique) par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) aux mêmes valeurs de pH (pH=6.8 et pH=10) en utilisant comme base de calcul l'équation (IV.1). Les résultats obtenus sont reportés dans la **figure IV.9**.



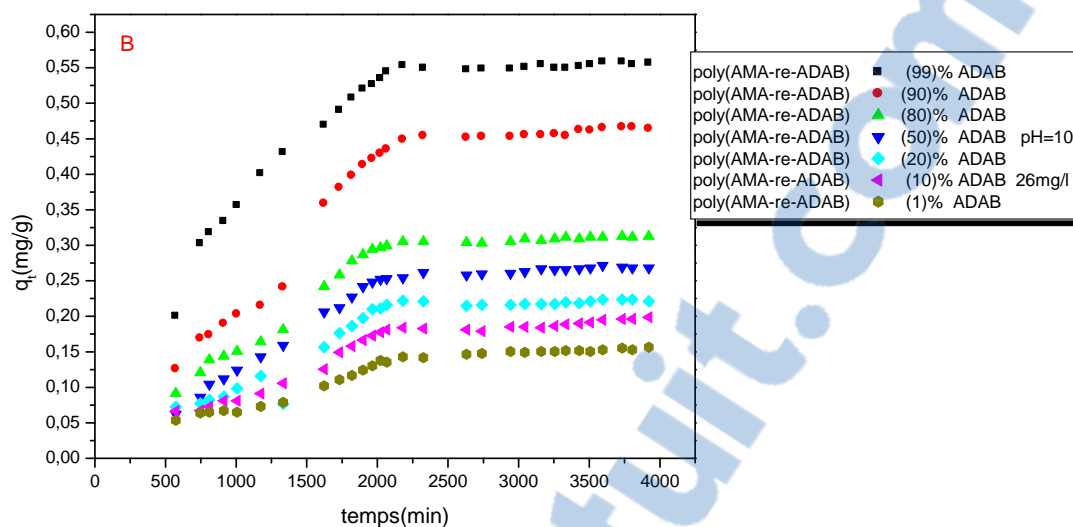


Figure IV.9 : Variations des Capacités de sorption de l'orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), en fonction du temps (température ambiante ; concentration initiale du colorant $C_0= 26\text{mg/L}$)

-(A) $pH=6.8$

-(B) $pH=10$

Les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre de l'orange de méthyle par des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont portées dans le **Tableau IV.4**.

Tableau IV.4: les capacités de sorption à l'équilibre du colorant par des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée. Concentrations initiale du colorant $C_0=26\text{mg/L}$ à $\text{pH}=6.8$ et $\text{pH}=10$.

Hydrogel	ADAB % en mole	$q_e\text{pH}=6.8$ $C_0=26\text{mg/g}$	$q_e\text{pH}=10$ $C_0=26\text{mg/g}$
Poly (AMA-re-ADAB)	1	0.13	0.15
	10	0.17	0.19
	20	0.19	0.22
	50	0.24	0.27
	80	0.26	0.31
	90	0.39	0.46
	99	0.49	0.55

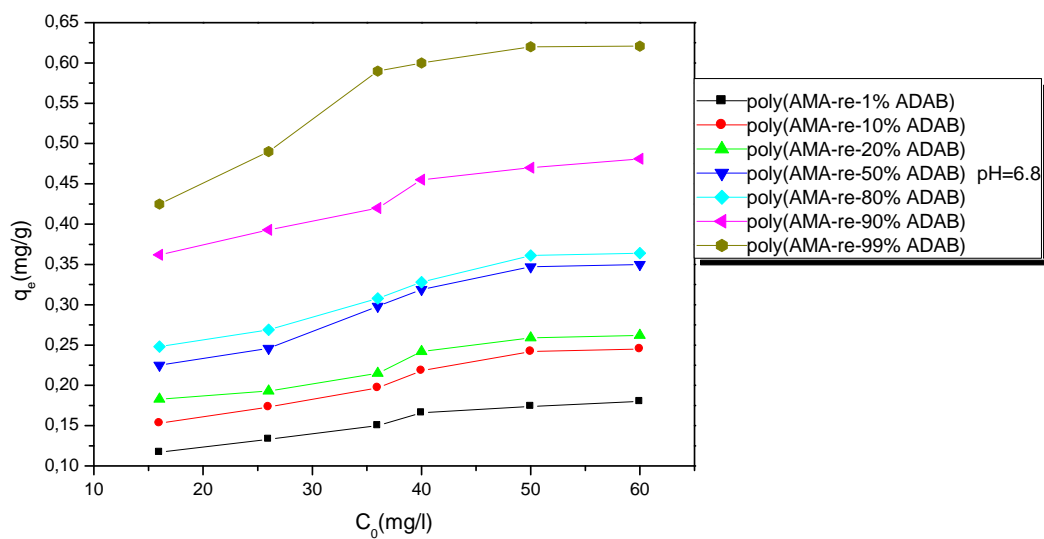
Contrairement aux résultats obtenus avec le rouge de bémacide, nous constatons, dans ce cas, que les valeurs des capacités de sorption de l'orange de méthyle (colorant anionique) par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont proportionnelles au taux d'ADAB. Dans ce cas, la diffusion et la rétention du colorant sont régies par l'intervention des interactions ioniques entre les sites ammoniums quaternaires d'ADAB chargés positivement (Ibraheem et coll. **2012**) et les groupes sulfonâtes de sodium de l'orange de méthyle chargés négativement.

Comme cela a été observé dans le cas de la sorption du rouge de bémacide, les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre de l'orange de méthyle obtenues en milieu basique ($\text{pH}=10$) sont supérieures à celles que nous observons en milieu neutre (Ayar et coll. **2007**). Comme cela a été observé précédemment, ces résultats pourraient s'expliquer par deux types d'interactions :

- **des interactions propres au réseau hydrogel** : en milieu neutre, il y a une contraction ou un effondrement du réseau en raison de la formation de liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques (Serrano-Ruiz et coll. **2013**) des chaînes de poly(acide méthacrylique), alors qu'en milieu basique il y a extension ou gonflement du réseau à la suite des forces de répulsion d'origine électrostatiques des groupements carboxylates (Muhammad et coll. **2016**).

- **des interactions entre le réseau et le colorant** : en milieu basique, la diffusion du colorant est facilitée à la suite de l'extension du réseau. De plus, la rétention du colorant est favorisée par les forces d'attraction d'ordre électrostatique entre les sites d'ammonium quaternaires et les charges liées aux groupes sulfonâtes et alcoolates du colorant.

Nous avons également évalué les capacités de sorption maximales du colorant des hydrogels, en considérant la variation de la capacité de sorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant. Les résultats sont présentés dans la **figure IV.10**



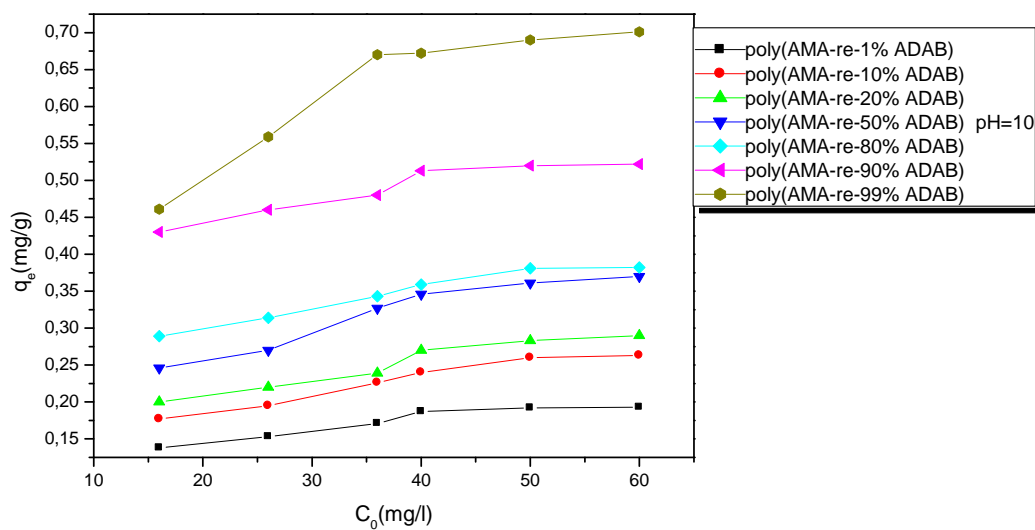


Figure IV.10 : variations de la capacité de sorption en fonction de la concentration initiale du colorant

Les capacités de sorption à l'équilibre augmentent avec les concentrations initiales du colorant, comme nous l'avons déjà observé dans le cas du rouge de bémacide, jusqu'à atteindre la saturation qui correspond à des zones « plateau » (Bhattacharyya et Kumar Ray, 2014). Les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre prises dans ces zones « plateau » correspondent à celles des capacités maximales de sorption. Celles-ci correspondent aux valeurs des concentrations initiales du colorant allant de 40mg/L à 60 mg/L. Le tableau 4.5 donnent les valeurs des capacités de sorption maximales (q_{max} en mg/g).

Tableau IV.5 : Valeurs des capacités de sorption maximales du bleu de méthyle des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) à pH=6.8 et pH=10.

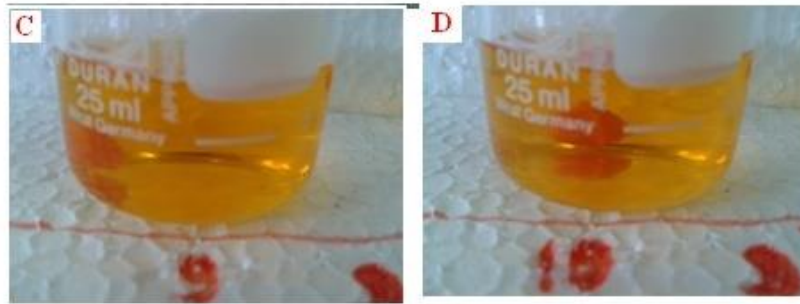
Hydrogels	%en mole ADAB	q_{max} pH=6.8	q_{max} pH=10
poly(AMA-re-ADAB)	1	0.18	0.193
	10	0.245	0.263
	20	0.262	0.29
	50	0.35	0.37
	80	0.364	0.382
	90	0.481	0.522
	99	0.631	0.712

La sorption de l'orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) pour une concentration initiale du colorant égale à 26mg/L est illustrée par les figures **IV.11** et **IV.12**.



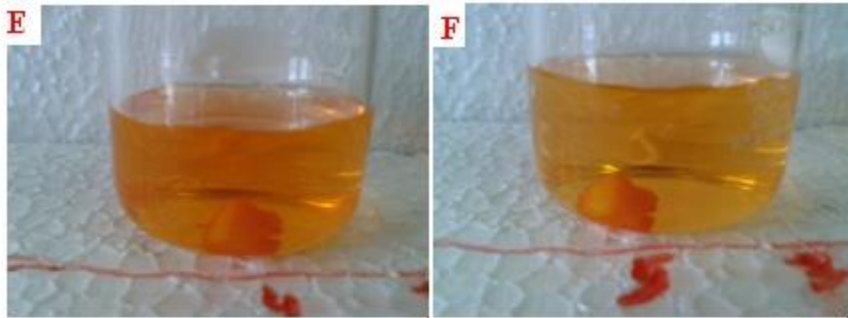
A-avant la sorption

B-sorption par hydrogel (1%ADAB)



C-sorption par hydrogel (10%ADAB)

D-sorption par hydrogel (20%ADAB)



E-sorption par hydrogel 50%(ADAB)

F-sorption par hydrogel (80%ADAB)

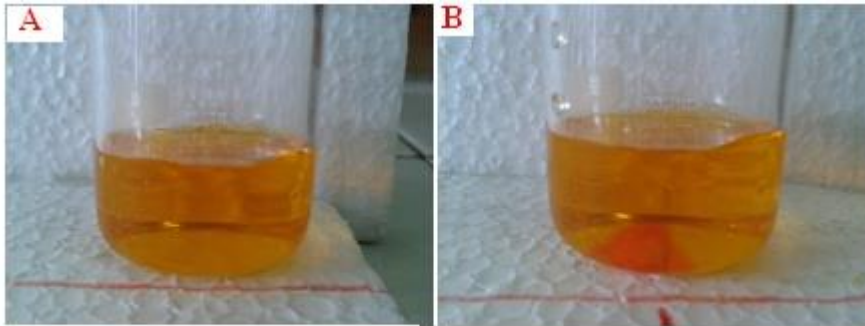


G-sorption par hydrogel (90%ADAB)

H-sorption par hydrogel (99%ADAB)

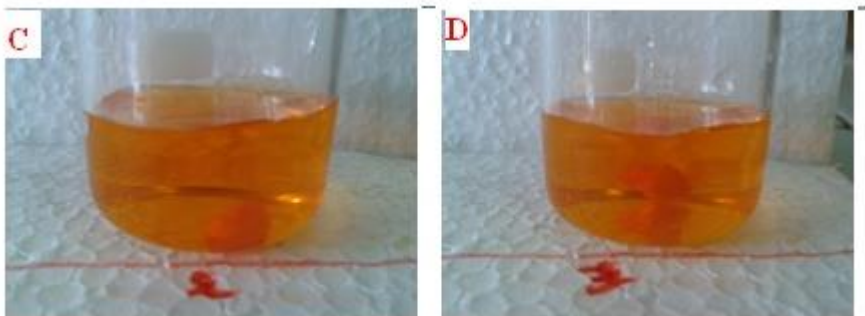
Figure IV.11 : Photos montrant la sorption du colorant OM

(Température ambiante ; $pH = 6,8$; $C_0 = 26 \text{ mg/L}$)

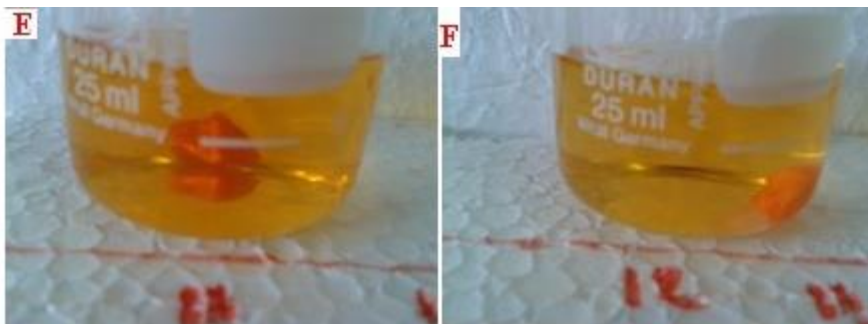


A-avant la sorption

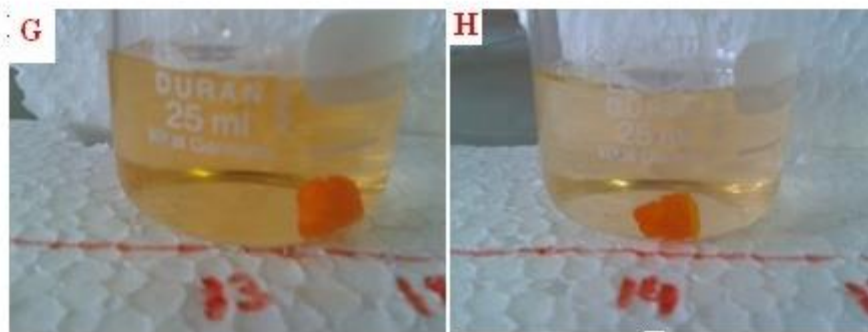
B-sorption par hydrogel (1%ADAB)



C-sorption par hydrogel (10%ADAB) D-sorption par hydrogel (20%ADAB)



E-sorption par hydrogel (50%ADAB) F-sorption par hydrogel (80%ADAB)



G-sorption par hydrogel (90%ADAB) H-sorption par hydrogel (99%ADAB)

Figure IV.12 : Photos montrant la sorption du colorant OM
(température ambiante ; $pH = 10$; $C_0 = 26 \text{ mg/L}$)

Ces photos montrent bien que la sorption du colorant orange de méthyle augmente avec la teneur d'ADAB inclus dans les hydrogels, ainsi confirment les résultats obtenus des capacités de sorption de l'orange de méthyle.

IV.2.3 Etude de la sorption du bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de la sorption du bleu de méthyle (colorant anionique) par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) en l'exprimant par les variations, au cours du temps, des capacités de sorption à pH=6.8 et à pH=10. Les résultats obtenus, pour une concentration initiale du colorant égale à 26mg/L, sont reportés dans la figure IV.13.

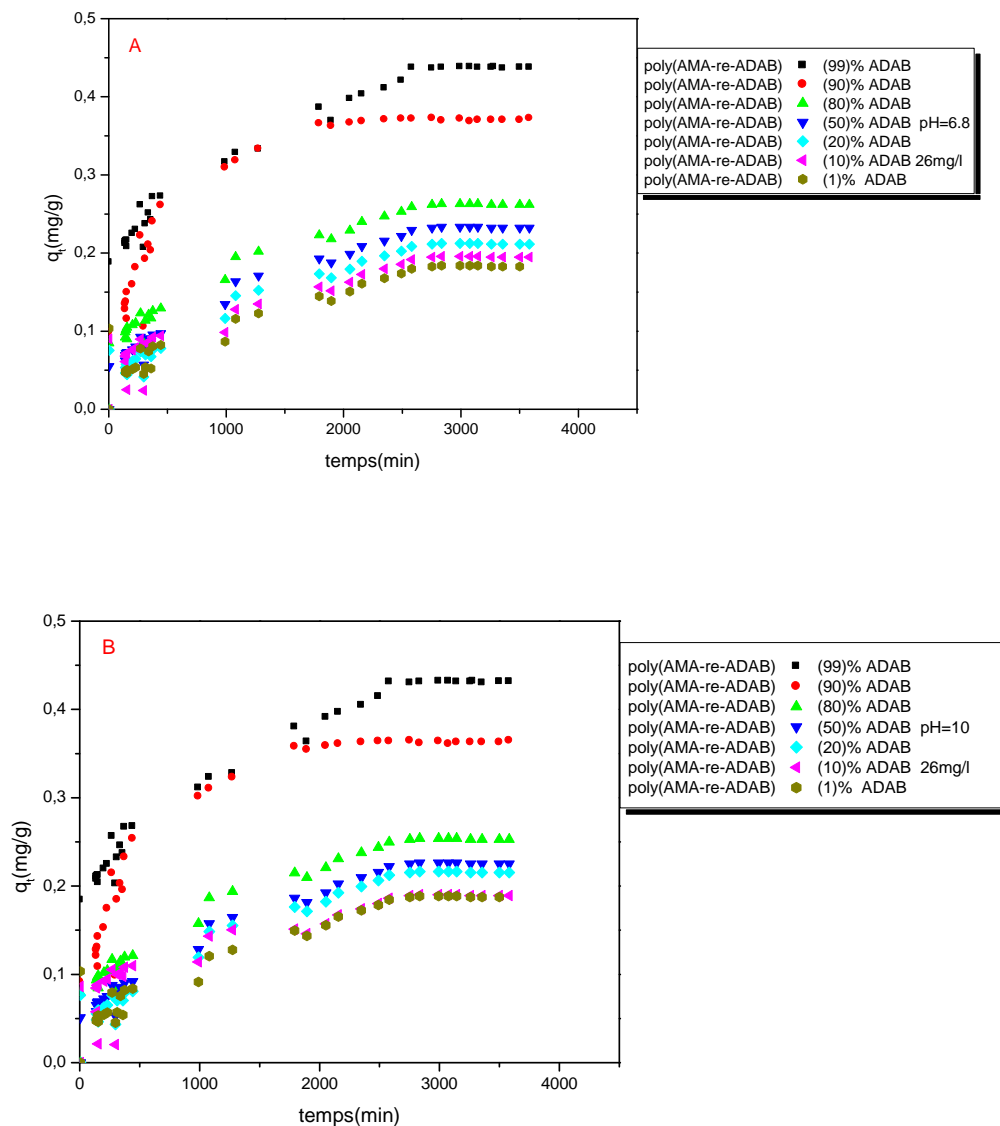


Figure IV.13 : Variations des Capacités de sorption du bleu de méthyle des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) en fonction du temps (température ambiante ; concentration initiale du colorant $C_0=26\text{mg/L}$), (A) pH=6.8, -(B) pH=10

Le tableau **IV.6** donne les valeurs des capacités de sorption du colorant des hydrogels de poly(AMA-re-ADAB) pour une concentration initiale C_0 du colorant égale à 26mg/L.

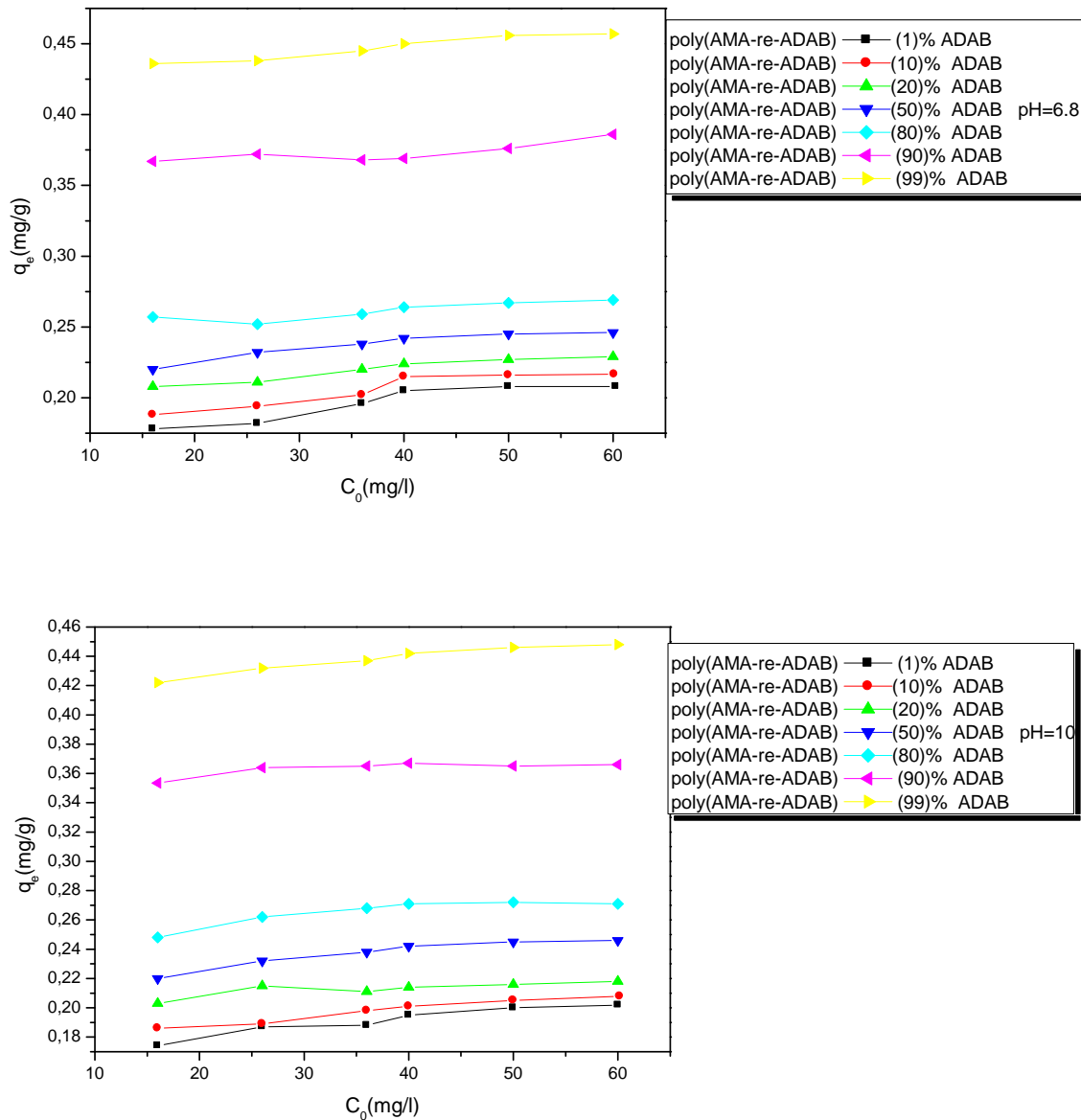
Tableau IV.6 : valeurs des capacités de sorption, à l'équilibre, des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) dans l'eau distillée, à $pH=6.8$ et $pH=10$ et $C_0=26mg/L$.

Hydrogel	ADAB % en mole	q_e $pH=6.8$ $C_0=26mg/L$	q_e $pH=10$ $C_0=26mg/L$
Poly (AMA-re-ADAB)	1	0.182	0.185
	10	0.194	0.189
	20	0.211	0.215
	50	0.232	0.225
	80	0.262	0.252
	90	0.37	0.364
	99	0.438	0.43

Les valeurs des capacités de sorption du bleu de méthyle des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont également proportionnelles aux taux d'ADAB comme nous l'avons déjà observé dans le cas de l'orange de méthyle. Comme nous l'avons déjà souligné dans le cas de l'orange de méthyle, ces résultats s'expliquent probablement par la contribution des interactions d'ordre électrostatique entre les sites anioniques (Jin et coll. **2015**) du bleu de méthyle et les sites cationiques des ammoniums quaternaires inclus dans chaque hydrogel. L'augmentation des sites cationiques d'ADAB favorise ainsi la sorption du colorant.

Contrairement à ce qui a été déjà observé dans le cas du rouge de bémacide et de l'orange de méthyle, nous constatons, dans ce dernier cas, que les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre de ce colorant sont plus élevées en milieu neutre ($pH=6.8$) qu'en milieu basique (Banerjee et coll. **2006**). Ces résultats montrent qu'en milieu basique, malgré l'extension du réseau, les forces de répulsion entre les anions sulfonates de la « structure en étoile » du tri-anion et les ions carboxylates sont plus importantes que les forces d'attraction des sites ammoniums quaternaires, alors qu'en milieu neutre ces dernières sont prédominantes.

Nous avons également déterminé les capacités de sorption maximale du colorant des hydrogels, en étudiant la variation de la capacité de sorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant. Les résultats sont présentés dans la **figure IV.14**.



+

Figure IV.14 : variations de la capacité de sorption en fonction de la concentration initiale du colorant à pH=6.8 et pH=10 et à température ambiante.

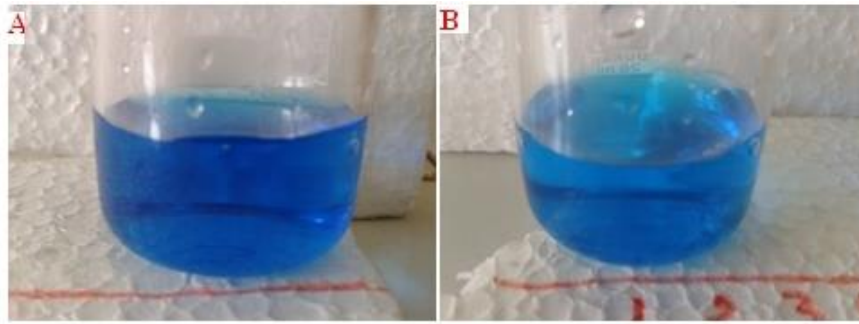
Nous constatons que les capacités de sorption des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) augmentent légèrement avec les concentrations initiales du colorant en milieu basique et neutre pour atteindre des zones de saturation ou zones « plateaux » correspondant à leurs

valeurs maximales. Le tableau 4.7 donnent les valeurs des capacités de sorption maximales (q_{\max} en mg/g).

Tableau IV.7 : Valeurs des capacités de sorption maximales du bleu de méthyle des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) à pH=6.8 et pH=10.

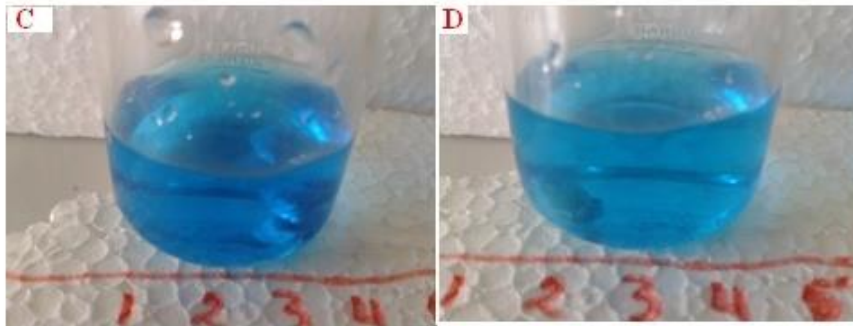
Hydrogels	%en mole ADAB	q_{\max}	q_{\max}
		pH=6.8	pH=10
poly (AMA-re-ADAB)	1	0.213	0.207
	10	0.216	0.20
	20	0.229	0.218
	50	0.248	0.246
	80	0.269	0.272
	90	0.386	0.366
	99	0.457	0.448

La sorption du bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), pour une concentration initiale C_0 en colorant égale à 26mg/L, en milieu basique et neutre, est illustrée par les photos des figures IV.15 et IV.16.

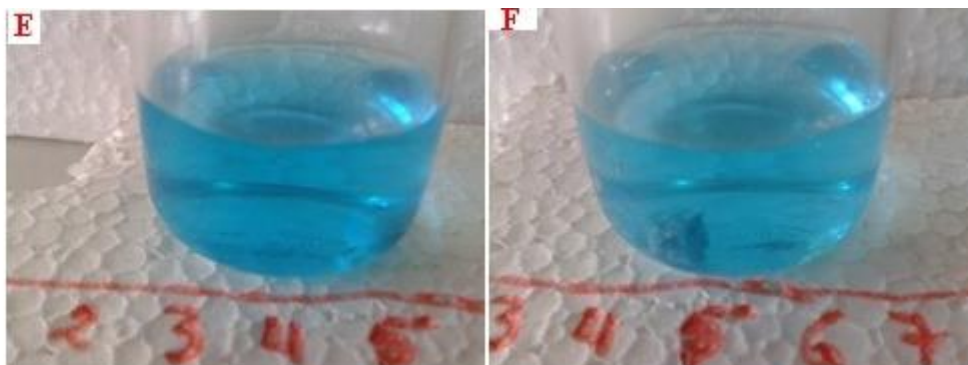


A-avant la sorption

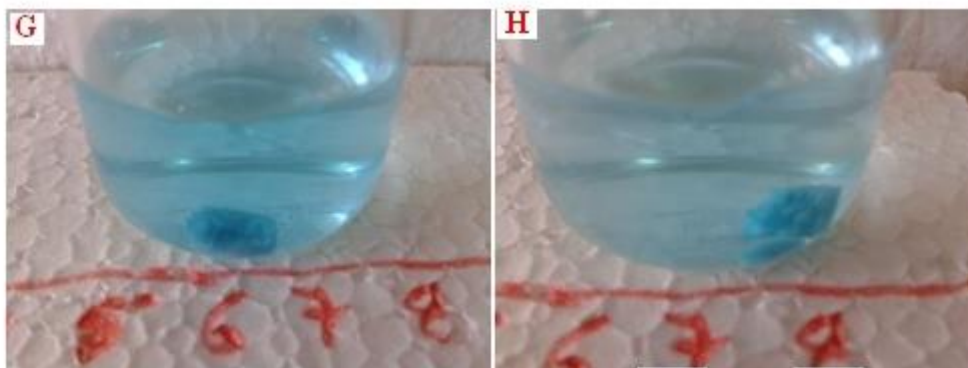
B-sorption par hydrogel(1%ADAB)



C-sorption par hydrogel (10%ADAB) D-sorption par hydrogel (20%ADAB)



E-sorption par hydrogel (50%ADAB) F-sorption par hydrogel (80%ADAB)



G-sorption par hydrogel (90%ADAB) H-sorption par hydrogel (99%ADAB)

Figure IV.15 : Photos montrant la sorption du colorant BM
(température ambiante ; $pH = 6,8$; $C_0 = 26 \text{ mg/L}$)

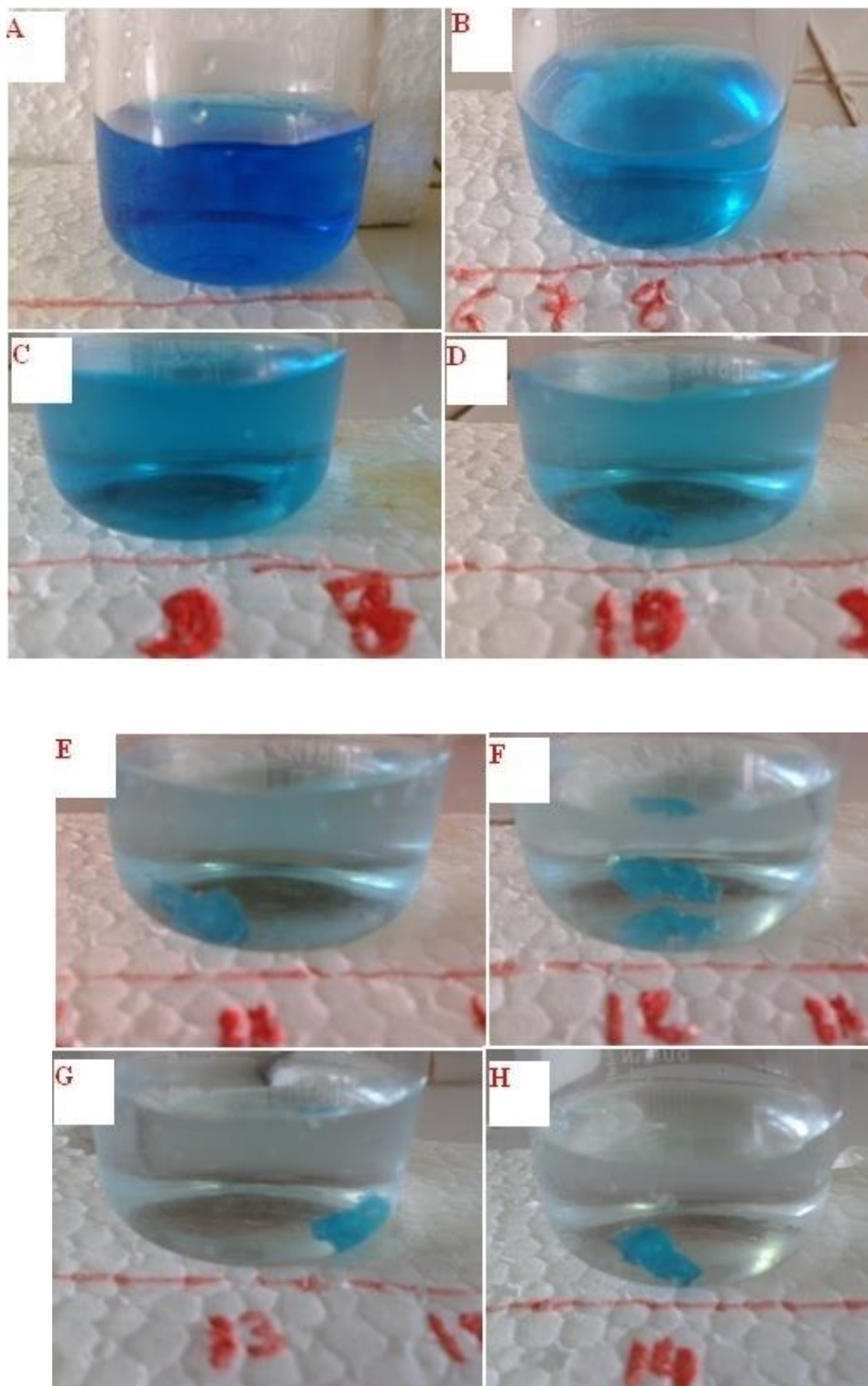


Figure IV.16 : Photos montrant la sorption du colorant BM
(température ambiante ; $\text{pH} = 10$; $C_0 = 26 \text{ mg/L}$)

Ces photos confirment bien les résultats obtenus avec le calcul des capacités de sorption du bleu de méthyle.

IV.2.4-Influence de la structure du colorant sur la sorption

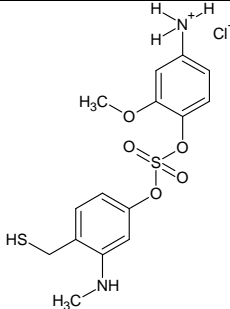
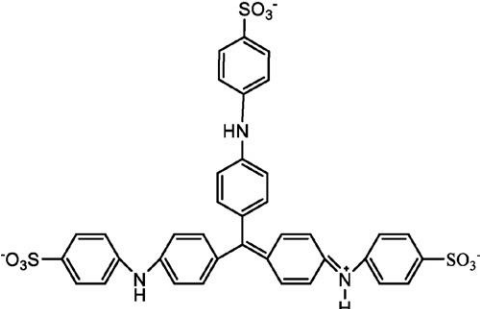
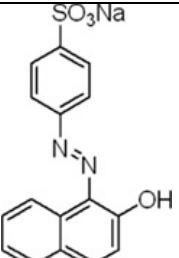
Les valeurs des capacités de sorption montrent que la diffusion et la rétention de ces colorants a lieu dans l'ordre décroissant :

Orange de méthyle > Rouge de bémacide > Bleu de méthyle

Ces résultats montrent que la diffusion et la rétention de ces colorants ne sont pas régies exclusivement par la contribution des forces d'attraction et de répulsion des charges mais également par les effets stériques qui sont liées à la nature de la structure du colorant (Liu et coll. 2015) . La géométrie de la molécule de colorant intervient donc de manière prépondérante dans les interactions avec les éléments constitutifs du réseau, ce qui a un effet sur la diffusion et la rétention du colorant et, par voie de conséquence, sur la capacité de sorption du réseau d'hydrogel.

Les structures de ces trois colorants sont présentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Structures des colorants, rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle.

Colorant	Structure
Bleu de Méthyle (BM) (GuanghuiJing et coll. 2013)	
Orange de Méthyle (OM) (Zhao et coll. 2012)	
Rouge de Bemacide (RB) (Sebti et coll. 2015)	

L'examen des structures présentées dans le tableau confirme le classement de ces colorants selon leur sorption par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB). En effet, le colorant bleu de méthyle qui est un tri-anion présente la structure la plus encombrée par rapport au rouge de bémacide et à l'orange de méthyle. Ce dernier est moins encombré que le rouge de bémacide.

IV.3 Conclusion

L'étude de la sorption des colorants anioniques, en l'occurrence, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle, ainsi que du colorant cationique rouge de bémacide par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) a donné lieu aux résultats suivants:

a- la sorption du colorant rouge de bémacide est favorisée en milieu basique par rapport au milieu neutre. Les valeurs des capacités de sorption varient de manière inversement proportionnelle avec le taux d'ADAB inclus dans le réseau d'hydrogel. Dans ce cas, la diffusion et la rétention du colorant, sont probablement régies par des interactions de répulsion de charges entre les groupes ammoniums quaternaires chargés positivement du rouge de bémacide et les sites ammoniums quaternaires d'ADAB ainsi que par les effets stériques des groupes alkyles d'ADAB.

b- les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre ainsi que celles des capacités de sorption maximales obtenues en milieu basique (pH=10) sont supérieures à celles obtenues en milieu neutre (pH=6,8). En effet, en milieu basique, il y a extension du réseau à la suite des forces de répulsion des ions carboxylates des chaînes de poly AMA et attraction, par ces derniers, des groupes ammoniums du colorants.

c- contrairement aux résultats obtenus avec le rouge de bémacide, nous constatons que les valeurs des capacités de sorption de l'orange de méthyle (colorant anionique) par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont proportionnelles au taux d'ADAB. En effet, les interactions de nature électrostatique entre les groupes sulfonâtes de sodium de l'orange de méthyle chargés négativement et les sites d'ammoniums quaternaires d'ADAB favorisent la diffusion du colorant.

d- pour les mêmes raisons évoquées dans le cas du rouge de bémacide, les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre et celles des capacités de sorption maximales de

l'orange de méthyle obtenues en milieu basique (pH=10) sont supérieures à celles que nous observons en milieu neutre.

e- les valeurs des capacités de sorption du bleu de méthyle des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont également proportionnelles aux taux d'ADAB.

f- contrairement aux résultats obtenus avec le rouge de bémacide et l'orange de méthyle les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre et celles des capacités de sorption maximales du bleu de méthyle sont plus élevées en milieu neutre (pH=6.8) qu'en milieu basique.

g- les capacités de sorption prennent des valeurs maximales pour des valeurs de concentrations initiales du colorant allant de 40mg/L à 60 mg/L.

h-Les valeurs des capacités de sorption montrent que la diffusion et la rétention de ces colorants a lieu dans l'ordre décroissant :

Orange de méthyle > Rouge de bémacide > Bleu de méthyle

Ces résultats montrent que la diffusion et la rétention de ces colorants ne sont pas régies exclusivement par la contribution des forces d'attraction et de répulsion des charges mais également par les effets stériques qui sont liées à la nature de la structure du colorant.

Références

- A.Z.M.Badruddoza et al: Synthesis of carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nano-adsorbent for removal of methylene blue, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 367, 85–95 (2010)
- N.K Goel et al: Development of adsorbent from Teflon waste by radiation induced grafting: Equilibrium and kinetic adsorption of dyes, *J. Hazard. Mater*, 193, 17–26 (2011)
- G. Zhang et al: Dyes adsorption using a synthetic carboxymethylcellulose-acrylic acid adsorbent, *Journal of Environmental Sciences*, 26, 1203–1211 (2014)
- K.G. Bhattacharyya et S. Azadirachata indica: leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions, *Journal of Environmental Management*, 71, 217–229 (2004)
- S. Xu et al: Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chemical Engineering Journal*, 117, 161–167 (2006)
- G.Jing et al: Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 416, 86–94 (2013)
- S.Zhao et al: Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites, *Composites, Part B* 43, 1570–1578 (2012)
- H. Sebt et al: 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*, 11, 7-25 (2015)
- J.Liu et al: Preparation and characterization of ammonium-functionalized silica nanoparticle as a new adsorbent to remove methyl orange from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 265, 393–398 (2013)
- A.N. Soon, B.H. Hameed: Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, 269;1–16 (2011).
- A.K. Verma et al: A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environment Management*, 93; 154–168 (2012)
- N. Lu et al: Design of polyoxometallate–titania composite film (H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂) for the degradation of an aqueous dye Rhodamine B under the simulated sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 199–200; 1–8 (2012)
- J. Cayllahua, M. Torem: Bio-sorptive flotation of nickel and aluminum ions from aqueous solution, *Desalination*, 279; 195–200 (2011)
- E. Alventosa-deLara et al: Ultra-filtration technology with a ceramic membrane for reactive

dye removal: optimization of membrane performance, *Journal of Hazardous Materials*, 209–210; 492–500 (2012)

L. Wang: Aqueous organic dye discoloration induced by contact glow discharge electrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, 171; 577–581 (2009)

M. Khayet et al: Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, 167; 77–83 (2011)

N.S. Kwak et al: Preparation of ion-exchangeable nanobeads using suspension polymerization and their sorption properties for indium in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 191; 579–587 (2012)

M. Rauf et S. Salman Ashraf, Radiation induced degradation of dyes – an overview, *Journal of Hazardous Materials*, 166; 6–16 (2009)

C. Irawan et al: Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process, *Desalination*, 280; 146–151 (2011)

I. Oller et S. Malato, J. Sanchez-Perez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review, *Science of the Total Environment*, 409; 4141–4166 (2011)

T. Tasaki et al: Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen micro bubbles, *Journal of Hazardous Materials*, 162; 1103–1110 (2009)

F. Meng et al: Visible light photo-catalytic activity of nitrogen-doped La₂Ti₂O₇ nano-sheets originating from band gap narrowing, *Nano Research*, 5; 213–221 (2012)

N. Sakkayawong et al: Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286; 36–42 (2005)

M. Amini et al: Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane, *Desalination*, 267; 107–113 (2011)

L. Shengfang et al: Facile preparation of poly (acrylic acid–acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution, *Desalination*, 280, 95–102 (2011)

S. Li: Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels consisted of poly(acrylic acid–acrylamide–methacrylate) and amylose, *Bioresource Technology*, 101; 2197–2202 (2010)

S. Li et al: Removal of cationic dye from aqueous solution by a macroporous hydrophobically modified poly(acrylic acid–acrylamide) hydrogel with enhanced swelling and adsorption properties, *Clean-Soil, Air, Water*, 38; 378–386 (2010)

A.T. Paulino et al: Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 301; 55–62 (2006)

L.C.A. Oliveira et al: Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Appl. Clay Sci*, 22; 169–177 (2003)

X. Yang et Liang Ni: Synthesis of hybrid hydrogel of poly(AM-co- DADMAC)/silica sol and removal of methyl orange from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 209, 194–200 (2012).

S. Zhao et al: Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites, *Composites: Part B* 43, 1570–1578 (2012)

L. Fan et al: Synthesis and characterization of magnetic β -cyclodextrin–chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue, *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 444– 450 (2012)

L. Gan et al: Konjac glucomannan/graphene oxide hydrogel with enhanced dyes adsorption capability for methyl blue and methyl orange, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 92-102 (2015)

L. Wang et al: Effects of graphene oxide and salinity on sodium deoxycholate hydrogels and their applications in dye absorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 483, 112-120 (2015)

R. Bhattacharyya et al: A systematic method of synthesizing composite superabsorbent hydrogels from crosslink copolymer for removal of textile dyes from water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1191-1203 (2013)

J.S. Karthika, B. Vishalakshi: Novel stimuli responsive gellan gum-graft poly(DMAEMA) hydrogels as adsorbent for anionic dye, *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 648-655 (2015)

L. Shengfang et al: Facile preparation of poly (acrylic acid–acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution, *Desalination*, 280, 95–102 (2011)

B. Mandal et S. Kumar Ray: Synthesis of interpenetrating network hydrogel from poly(acrylic acid-co-hydroxyethyl methacrylate) and sodium alginate: Modeling and kinetics study for removal of synthetic dyes from water, *Carbohydrate Polymers*, 98, 257– 269 (2013)

A.V. Vivek, R. Dhamodhara: Amphiphilic polystyrene-graft-poly (N,N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate) hydrogels synthesized via room temperature ATRP: Studies on swelling behaviour and dye sorption, *Reactive and Functional Polymers*, 68, 967-973 (2008)

- K. Sharma et al: Water retention and dye adsorption behavior of Gg-cl-poly(acrylic acid-aniline) based conductive hydrogels , *Geoderma*, 232–234, 45-55 **(2014)**
- O. Ibraheem et al: Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite from rice straw using lignin as a template: Surface-modified zeolite with quaternary ammonium cation for removal of chromium from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 97-105 **(2012)**
- A. Ayar et al : Adsorptive removal of Methylene blue and methyl orange from aqueous media by carboxylated diamino-ethane sporopollenin: On the usability of an amino carboxylic acid functionality-bearing solid-stationary phase in column techniques, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 186-193 **(2007)**
- D. Serrano-Ruiz et al : Influence of the inter-chain hydrogen bonds on the thermo-responsive swelling behavior of UCST-like microgels, *Polymer*, 54, 4963-4971 **(2013)**
- T. Muhammad et al: Polysaccharides based superabsorbent hydrogel from Linseed: Dynamic swelling, stimuli responsive on–off switching and drug release, *Carbohydrate Polymers*, 136, 750-756 **(2016)**
- R. Bhattacharyya et S. Kumar Ray : Enhanced adsorption of synthetic dyes from aqueous solution by a semi-interpenetrating network hydrogel based on starch, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3714-3725 **(2014)**
- L. Jin et al: Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using microgel based on nanocellulose and polyvinylamine, *Bioresource Technology*, 197, 348–355 **(2015)**
- S.S. Banerjee et al: Effect of quaternary ammonium cations on dye sorption to fly ash from aqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303, 477–483 **(2006)**
- W. Liu et al: Synthesis and utilization of a novel carbon nanotubes supported nanocables for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Solid State Chemistry*, 229, 342–349 **(2015)**

***CHAPITRE V : CINETIQUE
DE SORPTION DU ROUGE
DE BEMACIDE, ORANGE
DE METHYLE ET BLEU
DE METHYLE***

V. Introduction

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de la cinétique de sorption des colorants par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), en adoptant l'hypothèse selon laquelle la sorption de ces colorants obéirait à une cinétique de pseudo ordre1 ou de pseudo ordre2 . Ces études ont été menées en nous inspirant des résultats des nombreux travaux qui ont permis à leurs auteurs de montrer que la sorption des colorants obéit généralement aux modèles cinétiques de pseudo ordre1 ou de pseudo ordre2. (Gautham et coll. **2012** ; Kim et Xu. **2016**).

V.1 Rappel bibliographique

V.1.1- Modèle cinétique de pseudo ordre 1

Dans ce modèle cinétique d'adsorption, on émet l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à l'instant t et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre (k_{1p1}) est déterminée, en se basant sur le modèle établi par (Lagergren ; Vetenskapsakad.**1898**), à partir de la relation (V.1).

$$\frac{dq}{dt} = k_{1p1}(q_e - qt) \quad (\text{V.1})$$

L'intégration de l'équation (5.1) donne :

$$\text{Ln} \frac{(q_e - qt)}{q_e} = - \frac{k_{1p1}}{2,303} t \Rightarrow \text{Ln}(q_e - qt) = \text{Ln}q_e - \frac{k_{1p1}}{2,303} t \quad (\text{V.2})$$

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

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

k_{1p1} : constante cinétique de pseudo ordre 1 (min^{-1}).

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo-premier ordre global pour la réaction d'adsorption, avec un ordre partiel 1 par rapport à la concentration en sites libres et un ordre partiel 0 par rapport au soluté en solution, en négligeant la réaction de désorption.

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également

proposé (HO et Mc KAY.1998 ; SRIVASTAVA *et coll.*2006) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_f \cdot t \quad (\text{V.3})$$

$$\text{Ou } \ln(1 - F_t) = -K_f \cdot t \quad (\text{V.4})$$

Avec $K_f = K_{ads} \cdot \frac{m}{v} + \frac{K_{ads}}{K_L}$ ou $K_f = K_{ads} \cdot \frac{m}{v} + K_{dés}$

Où m est la masse de l'adsorbant et v le volume de la solution.

A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de (Fan et coll. 2012) sur la cinétique de sorption du bleu de méthyle par un nano-composite de β -Cyclodextrine-chitosane modifié (CDCM).

La figure V.1 montre le tracé relatif à une cinétique de sorption de pseudo premier ordre du colorant bleu de méthyle

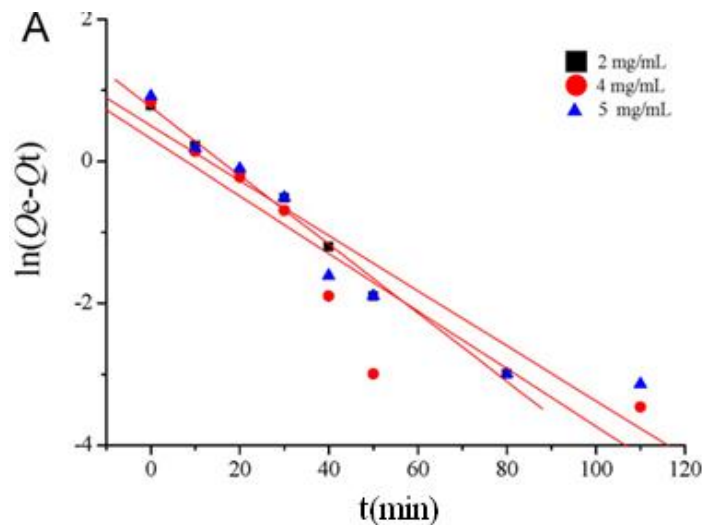


Figure V.1: Cinétique de sorption de pseudo premier ordre du colorant bleu de méthyle par le nano-composite de β -Cyclodextrine-chitosane modifié (CDCM) pour diverses concentrations du colorant .

V.1.2 Modèle cinétique de pseudo-ordre 2

Un autre modèle cinétique de pseudo-second ordre a été également développé par certains auteurs (ex. : BLANCHARD et coll. **1984**; RUDZINSKI et PLAZINSKI. **2006**). Ce dernier est représenté par l'équation (V.5) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{2app} (q_e - q_t)^2 \quad \text{ou} \quad \frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_{2app} \cdot t \quad (\text{V.5})$$

Où K_{2p2} est la constante de vitesse de sorption de pseudo ordre 2 (g/mg.min).

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo ordre 2 global pour l'adsorption, avec un ordre partiel 2 par rapport aux sites libres et ordre partiel 0 par rapport au soluté, en négligeant la réaction de désorption.

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires (HO et McKAY. **1998**; HO et McKAY. **2000**) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_{2app} \cdot q_e^2} \quad (\text{V.6})$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{2app} \cdot q_e^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{V.7})$$

$$\frac{1}{t} = \frac{K_{2app} \cdot q_e^2}{q_t} - K_2 \cdot q_e \quad (\text{V.8})$$

$$\frac{q_t}{t} = K_{2app} \cdot q_e^2 - K_{2app} \cdot q_e \cdot q_t \quad (\text{V.9})$$

La figure **V.2** montre le tracé de la cinétique sorption de pseudo ordre 2 du colorant bleu de méthyle par un nano-composite de β -Cyclodextrine-chitosane modifié (CDCM) .

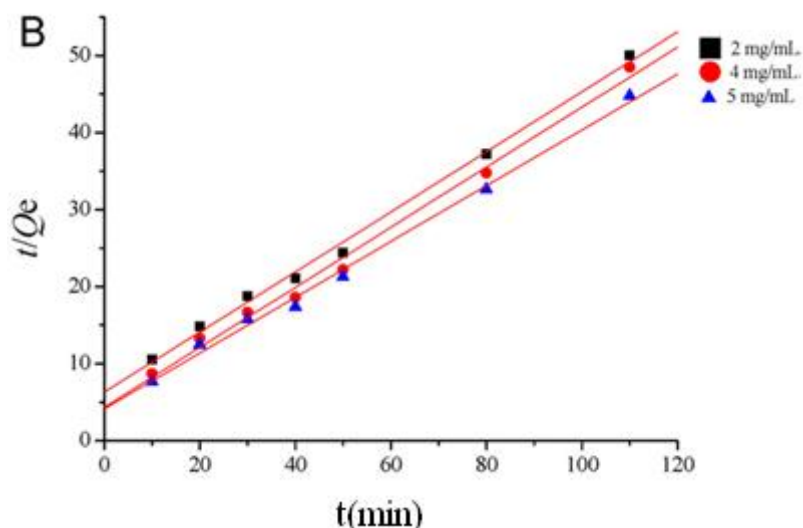


Figure V.2: Cinétique de sorption de pseudo ordre2 du colorant bleu de méthyle par le nanocomposite de β -Cyclodextrine-chitosane modifié (CDCM) pour diverses concentrations du colorant .

Afin de vérifier si la cinétique de sorption du colorant est de pseudo-ordre 1 ou 2, (Fan et coll. **2012**) ont déterminé les valeurs des coefficients de corrélation correspondant aux courbes des figures V.5 et V.6 et qui sont reportées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Valeurs des coefficients de corrélations dans le cas de cinétiques de sorption d'ordre 1 et 2 .

Concentration initiale C_0 (mg/ml)	Pseudo ordre1			Pseudo ordre2			
	K_1 (min^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$ (g/g)	R^2	$q_{e,\text{cal}}$ (g/g)	K_2 (g/g.min)	$q_{e,\text{exp}}$ (g/g)	R^2
2	0.048	2.15	0.990	2.56	0.024	2.22	0.994
4	0.040	1.37	0.811	2.61	0.035	2.28	0.993
5	0.039	1.66	0.911	2.76	0.017	2.48	0.995

Les valeurs des coefficients de corrélation montrent que la cinétique de sorption de pseudo ordre2 du colorant, à différentes concentrations, donnent des valeurs de coefficients de corrélation supérieures à celles qui ont été calculées pour une cinétique de sorption de pseudo ordre1. La sorption du colorant obéit donc à une cinétique de pseudo ordre2.

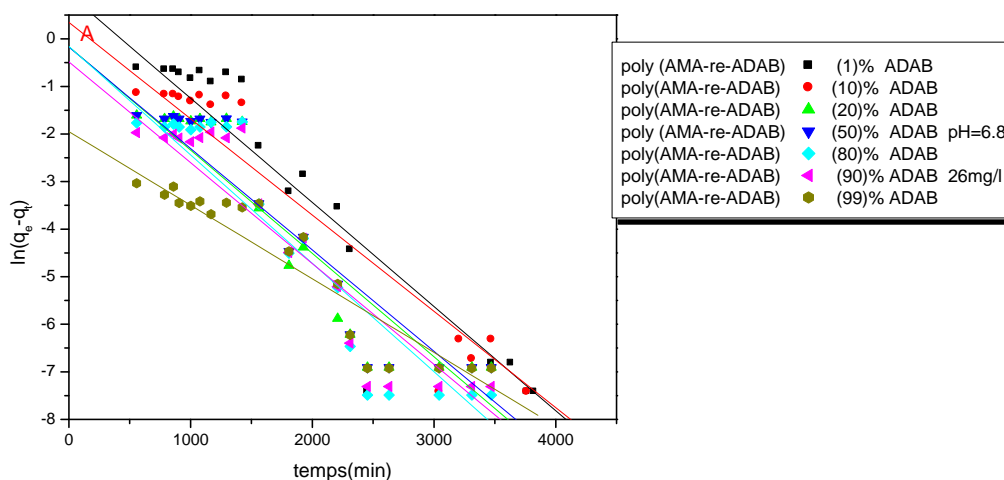
V.2 Cinétiques de sorption des colorants : rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle

L'étude de la sorption des colorants, rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle, par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), nous a permis d'étudier la cinétique de sorption de ces colorants en nous référant aux modèles cinétiques qui ont été déjà établis par les auteurs (Oladipo et coll. 2015) qui ont montré que la sorption de la majorité des colorants obéit, soit à une cinétique de pseudo -ordre 1, soit à une cinétique de pseudo-ordre 2. Selon ces auteurs, les phénomènes d'adsorption sont contrôlés par des processus de nature chimique ou physique (liens de covalence entre adsorbant et l'adsorbat, échange d'électrons entre les particules impliquées, interactions de nature électrostatique, liaisons hydrogène) (Fosso-Kankeu et coll. 2015; Zhang et coll. 2015)

V.2.1 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption du rouge de bémacide

Nous avons ainsi étudié la cinétique de sorption de pseudo- ordre 1 (Dragan et coll. 2012) du rouge de bémacide par les hydrogels de poly(AMA-re-ADAB), ce qui nous a permis de déterminer les valeurs des constantes de vitesse de sorption de pseudo- premier ordre (k_{1p1}), en se basant sur le modèle établi par Lagergreen selon l'équation (V.3).

L'étude des variations de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps a donné les résultats qui sont reportés dans la figure V.5.



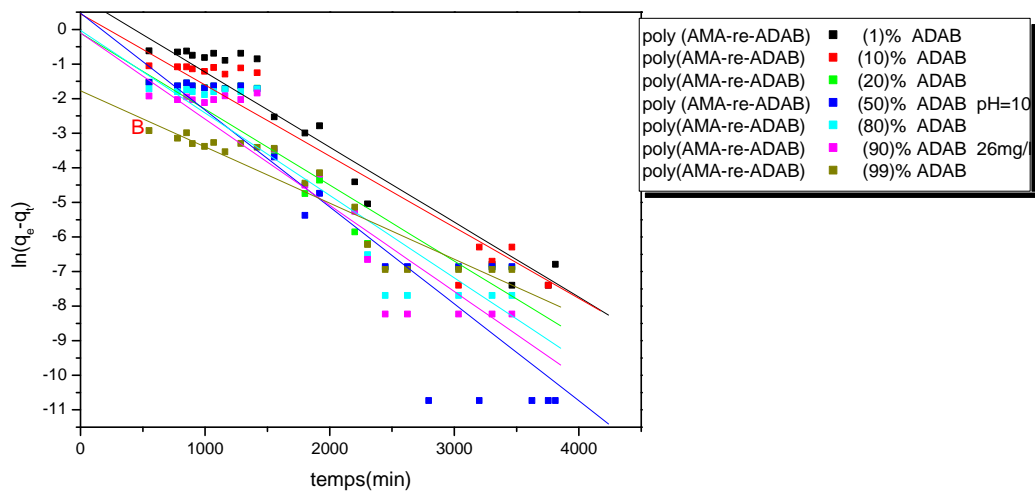


Figure V.5 : *Cinétique de sorption de pseudo- ordre 1 du colorant rouge de bémacide par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) ($C_0 = 26\text{mg/L}$; $m_{\text{hydrogel}} = 80\text{mg}$; température ambiante) :*

- (A) $pH=6.8$

- (B) $pH=10$

A partir de la figure V.5, nous avons déterminé les valeurs des coefficients de corrélation R^2 ainsi que celles des constantes de vitesse (k_{1p1}) de sorption du rouge de bémacide. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux V.2 et V.3

Tableau V.2 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- premier ordre du rouge de bémacide et des coefficients de corrélation à pH=6.8 et à température ambiante.

Hydrogels	ADAB (% en mole)	C ₀ (mg/L)	k _{1p1} .10 ⁻³ (min ⁻¹)	(a) q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re- ADAB)	1	16	1,38	0,39	0,94
		26	2,46	0,61	0,92
		36	2	0,61	0,98
		40	2,56	0,61	0,96
		50	2,56	0,61	0,96
		60	2,24	0,62	0,96
	10	16	1,66	0,332	0,91
		26	1,81	0,34	0,94
		36	2,15	0,34	0,94
		40	2,01	0,348	0,90
		50	2,01	0,351	0,96
		60	2,38	0,353	0,95
	20	16	1,4	0,23	0,94
		26	1,86	0,23	0,96
		36	2,05	0,244	0,95
		40	2,05	0,244	0,95
		50	1,86	0,246	0,92
		60	1,28	0,246	0,92
	50	16	1.24	0.209	0.9
		26	1.79	0.21	0.87
		36	1.98	0.214	0.88
		40	2.24	0.214	0.91
		50	2	0.216	0.92
		60	1.89	0.215	0.96
	80	16	1.56	0.167	0.95
		26	2.02	0.176	0.92
		36	2.6	0.179	0.91
		40	2.13	0.181	0.9
		50	2.04	0.183	0.91
		60	1.5	0.185	0.97
	90	16	1.42	0.133	0.96
		26	1.65	0.142	0.92
		36	1.1	0.145	0.91
		40	2.01	0.147	0.93
		50	2.04	0.156	0.94
		60	2.8	0.158	0.91
	99	16	1.12	0.106	0.92
		26	2.05	0.115	0.92
		36	2.45	0.118	0.9
		40	2.56	0.119	0.89
		50	2.1	0.129	0.95
		60	2.23	0.13	0.92

Tableau V.3 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- premier ordre du rouge de bémacide et des coefficients de corrélation à pH=10 et à température ambiante.

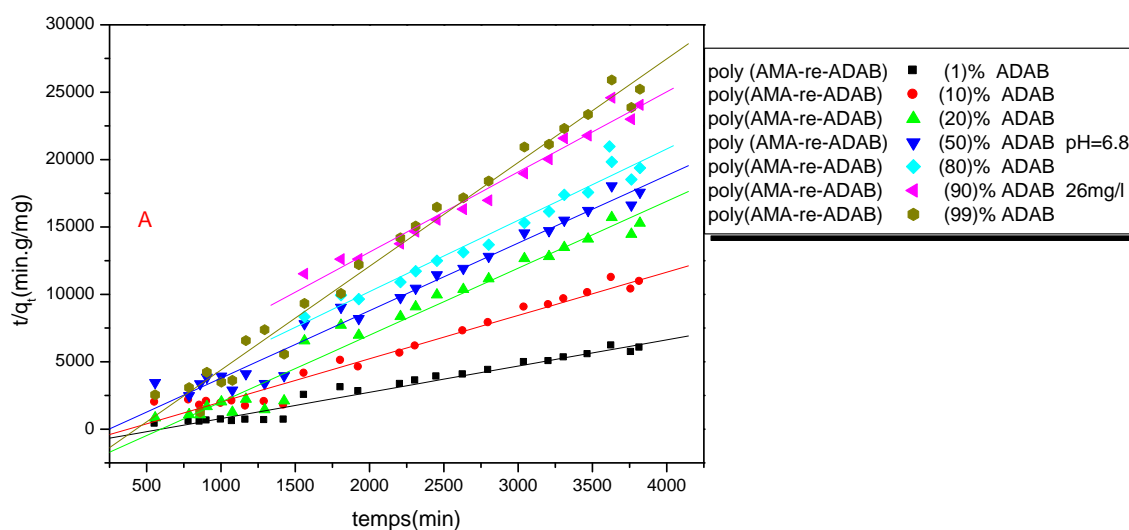
Hydrogels	ADAB (% en mole)	C ₀ (mg/L)	k _{1pl} .10 ⁻³ (min ⁻¹)	q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re- ADAB)	1	16	2.23	0.452	0,92
		26	3.01	0.665	0,91
		36	2.02	0.69	0,95
		40	1.56	0.691	0,92
		50	1.81	0.69	0,90
		60	1.23	0.702	0,86
	10	16	1,89	0.384	0,91
		26	1,92	0.39	0,92
		36	2,8	0.389	0,93
		40	2,31	0.41	0,95
		50	1.41	0.416	0,96
		60	2.2	0.418	0,91
	20	16	1.45	0.271	0,94
		26	1.96	0.274	0,97
		36	2,35	0.279	0,92
		40	1.86	0.283	0,92
		50	1.75	0.284	0,91
		60	2.05	0.285	0,95
	50	16	2.55	0.239	0,9
		26	1.13	0.24	0,89
		36	2.26	0.245	0,96
		40	2.24	0.247	0,92
		50	2.08	0.249	0,93
		60	1.57	0.249	0,94
	80	16	1.52	0.195	0,97
		26	2.31	0.205	0,92
		36	2.65	0.208	0,9
		40	2.44	0.212	0,94
		50	1.98	0.214	0,91
		60	1.51	0.216	0,95
	90	16	1.48	0.164	0,93
		26	1.68	0.173	0,94
		36	1.29	0.176	0,94
		40	2.41	0.178	0,92
		50	2.61	0.183	0,94
		60	1.99	0.189	0,91
	99	16	2.54	0.137	0,94
		26	2.63	0.146	0,92
		36	2.41	0.149	0,92
		40	2.14	0.151	0,91
		50	3.04	0.16	0,93
		60	1.98	0.162	0,92

Les valeurs de $q_{e,exp}$ ont été déterminées par UV et ont permis de tracer les courbes de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

Les valeurs des coefficients de corrélation varient (Panic et coll. **2013**)¹ de 0,86 à 0,97. Ces résultats montrent que la sorption du colorant Rouge de bémacide (RB) ne suit pas probablement le modèle de cinétique de pseudo - ordre1.

V.2.2 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption du rouge de bémacide

Les résultats obtenus avec le modèle cinétique de sorption de pseudo- ordre 1 nous ont amenés à vérifier si la sorption du rouge de bémacide est mieux décrite par le modèle cinétique de pseudo- ordre2 (Dragan et coll. **2012**) . A partir de l'équation (V.5), nous avons étudié les variations de t/q en fonction du temps. Les résultats obtenus sont reportés dans la figure V.6.



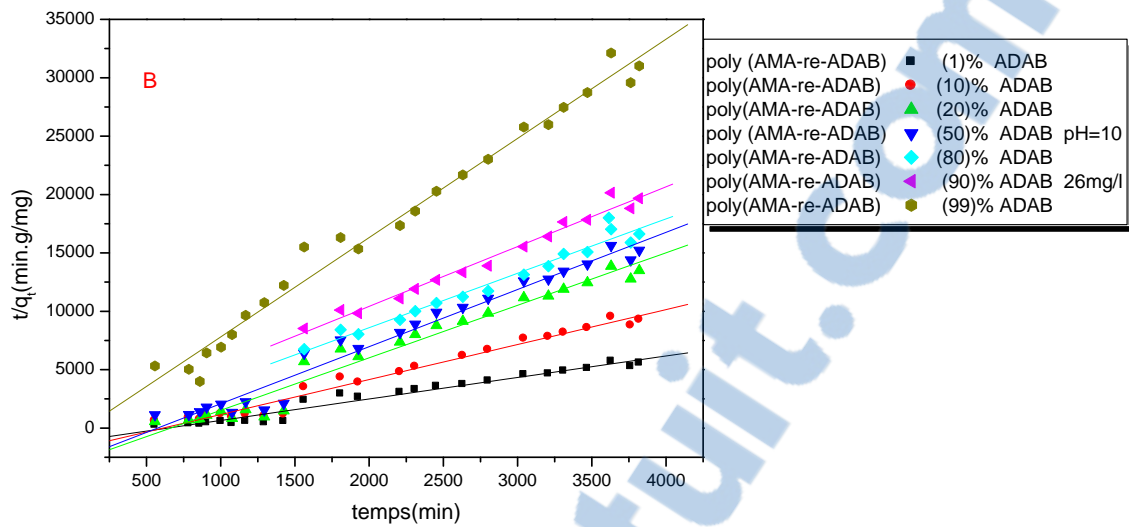


Figure V.6 : Cinétique de sorption de pseudo- ordre 2 du colorant rouge de bémacide par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) ($C_0 = 26\text{mg/L}$; $m_{\text{hydrogel}} = 80\text{mg}$; température ambiante) :

- (A) $\text{pH}=6.8$
- (B) $\text{pH}=10$

A partir de ces courbes, nous avons déterminé les valeurs des coefficients de corrélation R^2 et ainsi que celles des constantes cinétiques (k_{2p2}) de sorption de pseudo- second ordre (Zhou et coll. 2014) . Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux V.4 et V.5.

Tableau V.4 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre du rouge de bémacide et des coefficients de corrélation à pH=6.8 et à température ambiante.

Hydrogels	ADAB (%mol)	C ₀ (mg/ L)	K _{2p2} 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{eexp} (mg.g ⁻¹)	R ²
poly (AMA-re- ADAB)	1	16	9,79	0,39	0,99
		26	5,14	0,61	0,99
		36	5,87	0,61	0,99
		40	5,4	0,61	0,99
		50	6,99	0,61	0,99
		60	6,33	0,62	0,99
	10	16	5,15	0,332	0,97
		26	4,95	0,34	0,97
		36	5,92	0,34	0,98
		40	5,2	0,348	0,97
		50	5,33	0,351	0,97
		60	5,9	0,353	0,98
	20	16	10,05	0,23	0,99
		26	10,24	0,23	0,99
		36	10,10	0,244	0,99
		40	10,13	0,244	0,99
		50	10,21	0,246	0,99
		60	10,20	0,246	0,99
	50	16	11.56	0.209	0.99
		26	11.32	0.21	0.99
		36	11.85	0.214	0.99
		40	11.20	0.214	0.99
		50	11.63	0.216	0.99
		60	11.45	0.215	0.99
	80	16	12.35	0.167	0.98
		26	12.45	0.176	0.99
		36	12.21	0.179	0.99
		40	12.52	0.181	0.99
		50	12.87	0.183	0.99
		60	12.63	0.185	0.99
	90	16	12.52	0.133	0.99
		26	11.96	0.142	0.99
		36	12.99	0.145	0.97
		40	13.25	0.147	0.99
		50	13.02	0.156	0.99
		60	12.98	0.158	0.99
	99	16	13.25	0.106	0.99
		26	13.65	0.115	0.99
		36	13.02	0.118	0.99
		40	13.65	0.119	0.99
		50	13.52	0.129	0.99
		60	14.02	0.13	0.99

Tableau V.5 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- second ordre du rouge de bémacide et des coefficients de corrélation à pH=10 et à température ambiante.

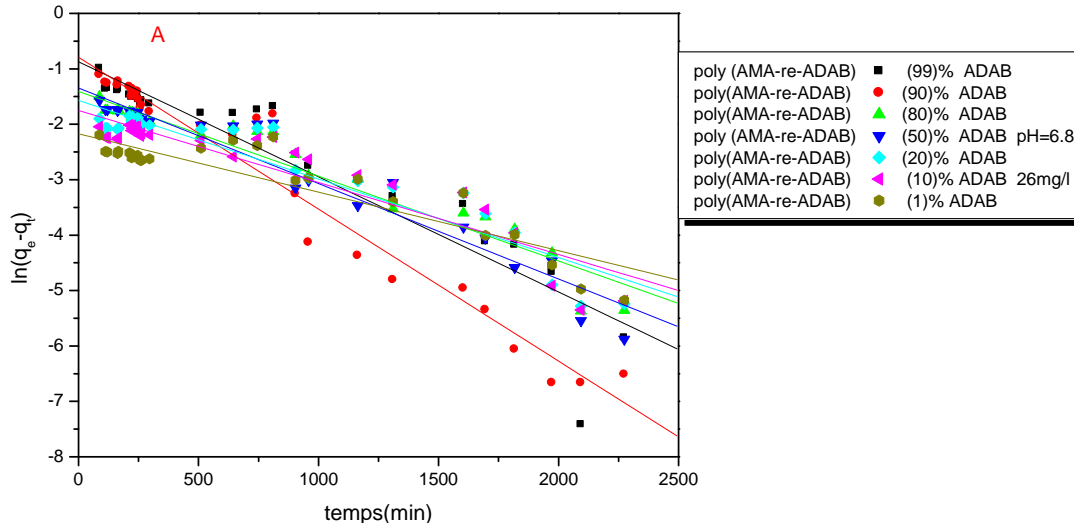
Hydrogels	ADAB (%mol)	C ₀ (mg/ L)	K _{2p2} 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re- ADAB)	1	16	4.25	0.452	0,99
		26	4.65	0.665	0,99
		36	4.89	0.69	0,99
		40	4.85	0.691	0,99
		50	4.52	0.69	0,99
		60	4.87	0.702	0,99
	10	16	4.89	0.384	0,99
		26	5.21	0.39	0,98
		36	5.12	0.389	0,99
		40	4.52	0.41	0,98
		50	5.85	0.416	0,99
		60	5.96	0.418	0,99
	20	16	8.23	0.271	0,99
		26	8.52	0.274	0,99
		36	8.46	0.279	0,98
		40	7.56	0.283	0,99
		50	9.25	0.284	0,99
		60	8.65	0.285	0,99
	50	16	9.23	0.239	0,99
		26	9.52	0.240	0,99
		36	9.78	0.245	0,99
		40	9.25	0.247	0,97
		50	9.89	0.249	0,98
		60	10.23	0.249	0,99
	80	16	10.25	0.195	0,99
		26	9.25	0.205	0,99
		36	10.63	0.208	0,99
		40	10.85	0.212	0,99
		50	10.96	0.214	0,99
		60	11.56	0.216	0,99
	90	16	11.52	0.164	0,98
		26	11.63	0.173	0,99
		36	11.02	0.176	0,98
		40	11.96	0.178	0,99
		50	12.03	0.183	0,99
		60	11.47	0.189	0,99
99	16	12.65	0.137	0,99	
	26	13.52	0.146	0,99	
	36	13.25	0.149	0,99	
	40	12.52	0.151	0,97	
	50	12.36	0.160	0,99	
	60	12.26	0.162	0,99	

Nous constatons que les valeurs des coefficients de corrélation varient de 0.97 à 0.99. Celles-ci sont nettement supérieures à celles observées dans le cas du modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Mittal et coll. 2015). Par conséquent, nous pouvons dire que la sorption du rouge de bémacide suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Les valeurs des constantes de vitesse de sorption déterminées en milieu neutre (pH= 6,8) sont supérieures à celles qui sont obtenues en milieu basique (pH= 10). Ce résultat est tout-à-fait prévisible, puisqu'en milieu basique, les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre qui sont plus élevées correspondent donc à des temps d'arrivée à l'équilibre plus longs. Les valeurs des constantes de vitesse sont proportionnelles aux taux d'ADAB

V.2.3 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption de l'orange de méthyle

Nous avons également appliqué le modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption de l'orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB en utilisant l'équation (V.3). Les résultats obtenus sont reportés dans la figure V.7



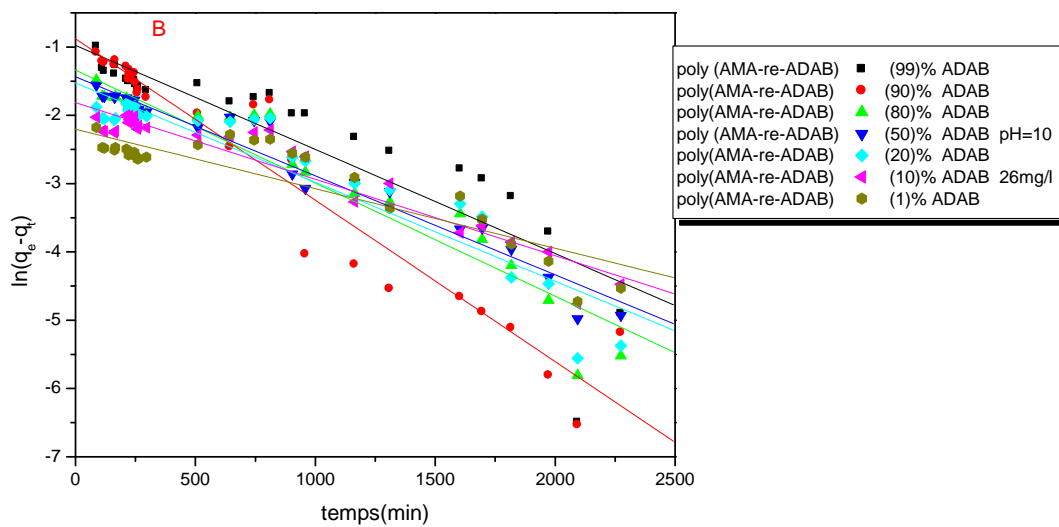


Figure V.7 : Cinétique de sorption de pseudo- premier ordre de l'orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)($C_0 = 26\text{mg/L}$; $m_{\text{hydrogel}} = 80\text{mg}$) ; température ambiante) :- (A) $\text{pH}=6.8$
 - (B) $\text{pH}=10$.

Nous avons également déterminé les coefficients de corrélation, ainsi que les constantes de vitesse (k_{1p1}) de sorption du l'orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB). Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux V.6 et V.7

Tableau V.6 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- premier ordre de l'orange de méthyle et des coefficients de corrélation à pH=6.8 et à température ambiante

Hydrogels	ADAB (% en mole)	C ₀ (mg/L)	k _{1p} .10 ⁻³ (min ⁻¹)	(a) q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re- ADAB)	1	16	3.12	0.117	0,93
		26	3.01	0.133	0,92
		36	1.56	0.15	0,94
		40	1.89	0.166	0,91
		50	2.65	0.174	0,92
		60	2.44	0.18	0,95
	10	16	4.56	0.153	0,92
		26	5.01	0.173	0,91
		36	4.12	0.197	0,94
		40	4.01	0.218	0,94
		50	3.22	0.242	0,95
		60	3.45	0.245	0,92
	20	16	3.14	0.183	0,93
		26	3.78	0.193	0,96
		36	3.01	0.215	0,96
		40	2.99	0.242	0,92
		50	2.56	0.259	0,91
		60	2.74	0.262	0,94
	50	16	2.66	0.225	0,91
		26	3.41	0.246	0,9
		36	3.54	0.298	0,97
		40	3.84	0.319	0,91
		50	4.21	0.347	0,94
		60	4.15	0.35	0,95
	80	16	3.54	0.248	0,97.
		26	3.56	0.269	0,93
		36	2.88	0.308	0,91
		40	2.54	0.328	0,93
		50	3.54	0.361	0,92
		60	4.12	0.364	0,96
	90	16	4.25	0.362	0,94
		26	3.25	0.393	0,95
		36	2.56	0.42	0,95
		40	2.88	0.455	0,93
		50	3.14	0.47	0,95
		60	3.08	0.481	0,9
	99	16	4.01	0.425	0,93
		26	2.85	0.49	0,91
		36	2.99	0.59	0,93
		40	3.54	0.6	0,92
		50	3.21	0.62	0,94
		60	4.15	0.621	0,91

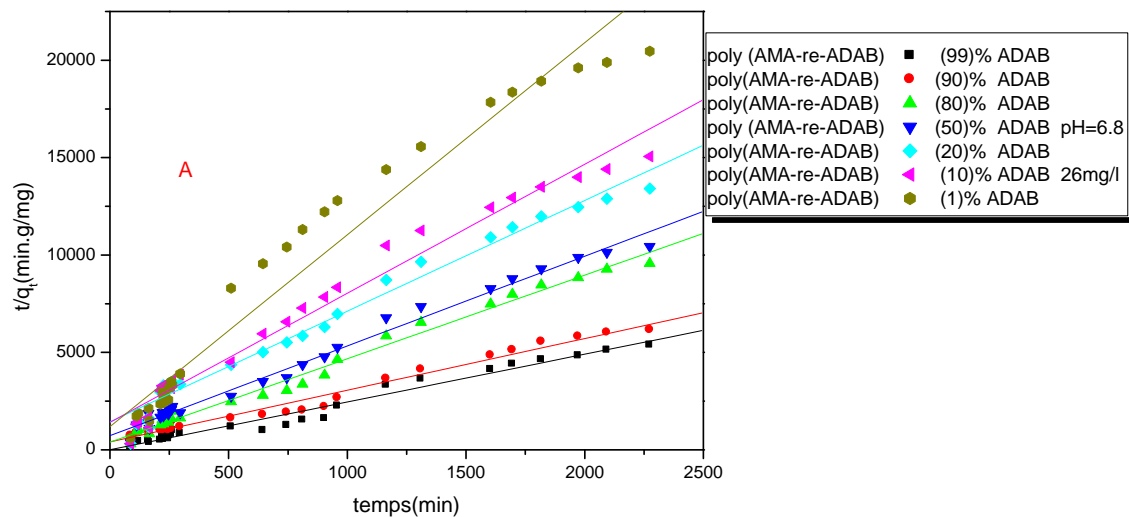
Tableau V.7 : Constante cinétique de premier ordre de sorption (OM), pH=10

Hydrogels	ADAB (% en mole)	C ₀ (mg/L)	k _{1p} .10 ⁻³ (min ⁻¹)	(a) q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	(b) q _{e cal} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re- ADAB)	1	16	4.05	0.138	0.24	0,94
		26	3.82	0.153	0,22	0,88
		36	2.25	0.171	0,251	0,93
		40	2.56	0.187	0,181	0,9
		50	4.56	0.192	0,152	0,92
		60	5.02	0.193	0,192	0,94
	10	16	4.44	0.177	0,12	0,93
		26	2.82	0.195	0,198	0,9
		36	3.21	0.226	0,281	0,95
		40	2.56	0.24	0,261	0,93
		50	3.12	0.26	0,295	0,94
		60	2.85	0.263	0,321	0,93
	20	16	2.52	0.2	0,341	0,92
		26	3.02	0.22	0,362	0,95
		36	2.45	0.239	0,28	0,94
		40	2.46	0.27	0.41	0,94
		50	4.58	0.283	0,362	0,93
		60	3.1	0.29	0,421	0,97
	50	16	3.45	0.246	0.331	0.92
		26	3.14	0.27	0.351	0.91
		36	2.58	0.327	0.381	0.94
		40	3.05	0.346	0.451	0.9
		50	3.54	0.361	0.394	0.93
		60	2.98	0.37	0.485	0.92
	80	16	2.57	0.289	0.32	0.95
		26	2.16	0.314	0.325	0.91
		36	3.14	0.343	0.392	0.9
		40	3.56	0.359	0.425	0.92
		50	3.47	0.381	0.417	0.89
		60	3.12	0.382	0.451	0.93
	90	16	2.54	0.43	0.495	0.91
		26	2.99	0.46	0.501	0.92
		36	3.09	0.48	0.523	0.92
		40	3.11	0.513	0.62	0.91
		50	2.99	0.52	0.682	0.93
		60	3.1	0.522	0.584	0.91
	99	16	4.15	0.461	0.532	0.92
		26	2.59	0.559	0.489	0.9
		36	2.88	0.67	0.692	0.91
		40	3.07	0.672	0.684	0.89
		50	3.55	0.69	0.751	0.91
		60	3.85	0.701	0.792	0.95

Nous remarquons, dans ce cas, que les valeurs des coefficients de corrélation varient de 0.89 à 0.97. Nous constatons également un manque de cohérence dans les valeurs des constantes de vitesse. Ces résultats nous amènent à conclure que la sorption de l'orange de méthyle ne suit probablement pas le modèle cinétique de pseudo- ordre 1

V .2.4 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption de l'orange de méthyle.

Les résultats obtenus avec l'application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre nous ont ainsi incités à vérifier si la cinétique de sorption de l'orange de méthyle est plutôt conforme au modèle cinétique. A partir de l'équation (V.5), nous avons obtenus les résultats qui sont reportés dans la figure V.8



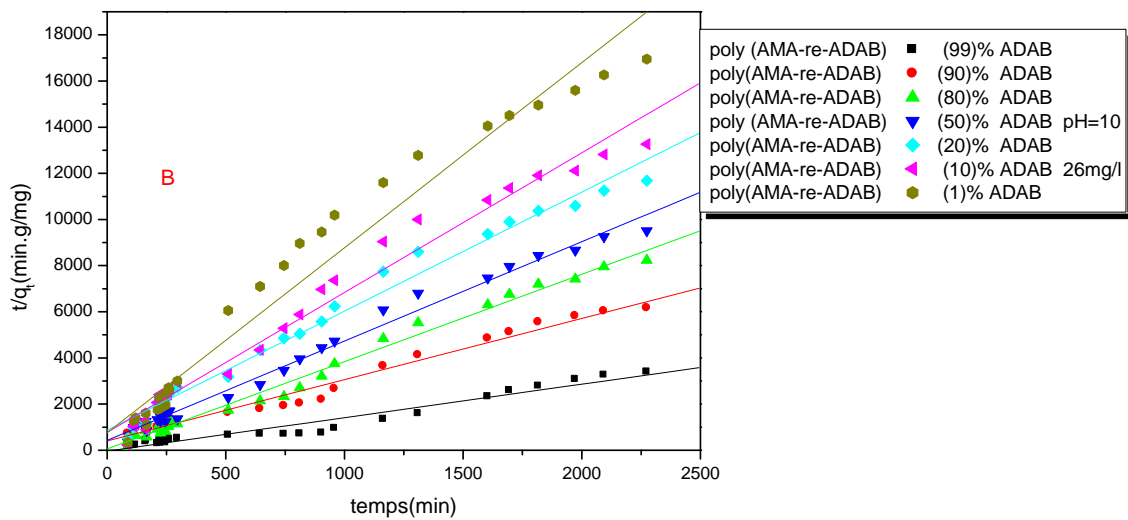


Figure V.8 : *Cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 de l'orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)($C_0 = 26\text{mg/L}$; $m_{\text{hydrogel}} = 80\text{mg}$; température ambiante) :- (A) $\text{pH}=6.8$
- (B) $\text{pH}=10$.*

A partir de ces courbes, nous avons pu déterminer les valeurs des constantes de vitesse ainsi que celles des coefficients de corrélation. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux V.8 et V.9

Tableau V.8 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre2de l'orange de méthyle et des coefficients de corrélation à pH=6.8 et à température ambiante.

Hydrogels	ADAB (%mol)	C ₀ (mg/L)	K _{2p2} 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re-ADAB)	1	16	4.12	0.117	0,99
		26	3.25	0.133	0,98
		36	4.65	0.15	0,99
		40	4.85	0.166	0,99
		50	4.63	0.174	0,99
		60	4.87	0.18	0,99
	10	16	5.21	0.153	0,99
		26	4.21	0.173	0,99
		36	5.69	0.197	0,98
		40	4.52	0.218	0,99
		50	5.22	0.242	0,98
		60	4.77	0.245	0,99
	20	16	5.85	0.183	0,99
		26	5.23	0.193	0,99
		36	6.53	0.215	0,99
		40	6.52	0.242	0,99
		50	7.02	0.259	0,99
		60	5.89	0.262	0,99
	50	16	6.32	0.225	0,99
		26	6.48	0.246	0,99
		36	8.25	0.298	0,99
		40	7.63	0.319	0,99
		50	8.26	0.347	0,98
		60	7.52	0.35	0,99
	80	16	7.41	0.248	0,99
		26	9.52	0.269	0,99
		36	9.63	0.308	0,99
		40	8.52	0.328	0,99
		50	8.14	0.361	0,99
		60	9.23	0.364	0,98
	90	16	10.36	0.362	0,99
		26	9.25	0.393	0,99
		36	9.56	0.42	0,99
		40	10.02	0.455	0,99
		50	9.12	0.47	0,99
		60	10.63	0.481	0,99
	99	16	10.25	0.425	0,99
		26	10.63	0.49	0,99
		36	11.23	0.59	0,99
		40	11.63	0.6	0,99
		50	11.65	0.62	0,99
		60	12.02	0.621	0,99

Tableau V.9 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre 2 de l'orange de méthyle et des coefficients de corrélation à pH=10 et à température ambiante

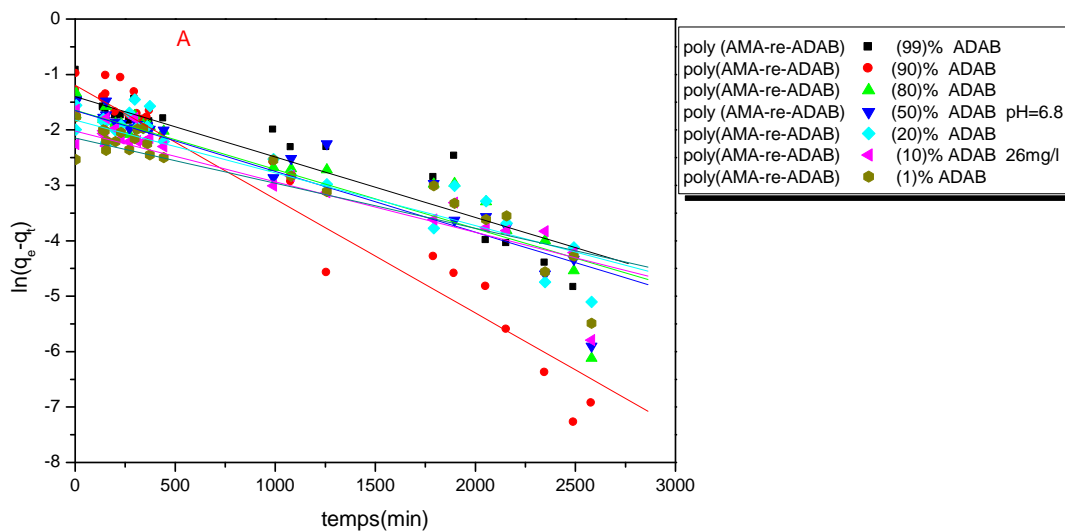
Hydrogels	ADAB (%mol)	C ₀ (mg/L)	K _{2p2} 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{eexp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re-ADAB)	1	16	2.25	0.138	0,99
		26	3.20	0.153	0,99
		36	2.56	0.171	0,99
		40	2.96	0.187	0,98
		50	3.02	0.192	0,99
		60	2.84	0.193	0,99
	10	16	3.56	0.177	0,99
		26	3.45	0.195	0,99
		36	3.95	0.226	0,99
		40	3.86	0.24	0,99
		50	4.02	0.26	0,98
		60	3.25	0.263	0,98
	20	16	3.65	0.2	0,99
		26	4.56	0.22	0,98
		36	5.02	0.239	0,99
		40	4.98	0.27	0,99
		50	5.63	0.283	0,99
		60	5.22	0.29	0,99
	50	16	5.21	0.246	0,99
		26	5.66	0.27	0,99
		36	6.84	0.327	0,99
		40	6.89	0.346	0,99
		50	7.02	0.361	0,99
		60	7.12	0.37	0,99
	80	16	7.25	0.289	0,99
		26	7.89	0.314	0,99
		36	8.63	0.343	0,99
		40	8.52	0.359	0,99
		50	8.66	0.381	0,99
		60	9.23	0.382	0,99
90	16	8.52	0.43	0,98	
	26	8.66	0.46	0,99	
	36	8.45	0.48	0,99	
	40	9.13	0.513	0,99	
	50	9.56	0.52	0,99	
	60	9.99	0.522	0,99	
99	16	9.15	0.461	0,99	
	26	10.32	0.559	0,99	
	36	10.63	0.67	0,99	
	40	10.55	0.672	0,98	
	50	9.94	0.69	0,99	
	60	10.95	0.701	0,99	

Dans ce cas, les valeurs des coefficients de corrélation varient de 0,98 à 0,99 et sont donc supérieures à celles qui ont été déterminées pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ce résultat montre que la sorption de l'orange de méthyle obéit probablement au modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Les valeurs des constantes de vitesse sont inversement proportionnelles aux taux d'ADAB. En milieu neutre (pH=6.8), les valeurs des constantes de vitesse sont supérieures à celles observées en milieu basique.

V.2.5 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption du bleu de méthyle

Nous avons également appliqué le modèle cinétique de pseudo- ordre 1 à la sorption du bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB), en nous référant à l'équation (V.3) (page.105). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.9



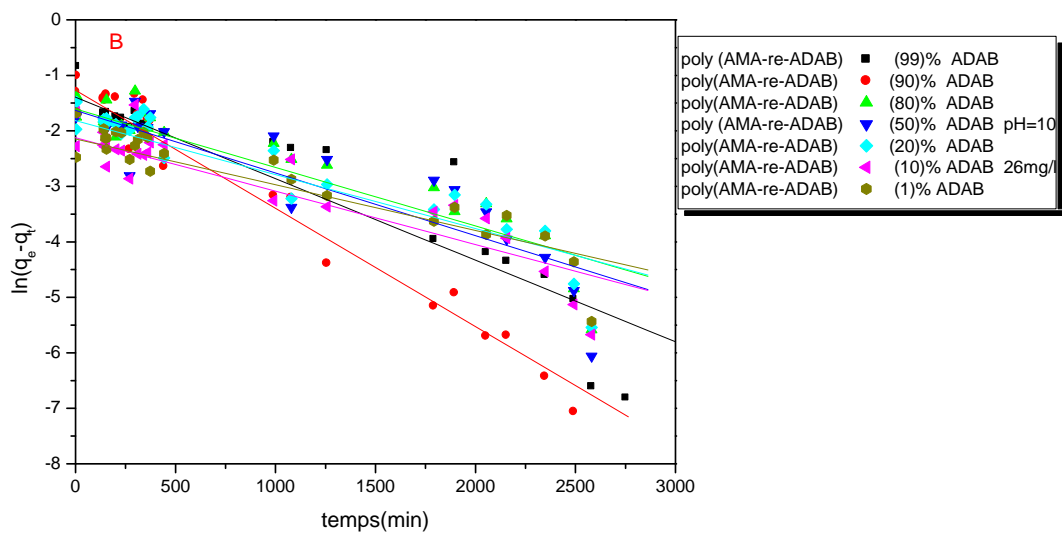


Figure V.9 : Cinétique de sorption de pseudo- premier ordre du bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) ($C_0 = 26\text{mg/L}$; $m_{\text{hydrogel}} = 80\text{mg}$; température ambiante) :- (A) $\text{pH}=6.8$
 - (B) $\text{pH}=10$.

A partir de ces courbes, nous avons déterminé les valeurs des constantes de vitesse ainsi que celles des coefficients de corrélation qui sont présentées dans les tableaux **V.10** et **V.11**

Tableau V.10 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre 1 du bleu de méthyle et des coefficients de corrélation à pH=6.8 et à température ambiante

Hydrogels	ADAB (% en mole)	C ₀ (mg/L)	k _{1p1} .10 ⁻³ (min ⁻¹)	(a) q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re- ADAB)	1	16	2.12	0.178	0,92
		26	2.54	0.182	0,91
		36	3.12	0.196	0,93
		40	2.47	0.205	0,9
		50	3.14	0.208	0,91
		60	3.47	0.213	0,94
	10	16	2.14	0.188	0,91
		26	2.85	0.194	0,92
		36	2.69	0.202	0,95
		40	2.78	0.215	0,95
		50	1.56	0.216	0,94
		60	1.51	0.21	0,91
	20	16	2.52	0.208	0,92
		26	2.96	0.211	0,95
		36	3.05	0.22	0,95
		40	2.85	0.224	0,91
		50	2.47	0.227	0,9
		60	1.98	0.229	0,93
	50	16	1.65	0.222	0,9
		26	2.56	0.225	0,89
		36	3.21	0.23	0,96
		40	2.56	0.235	0,9
		50	2.47	0.238	0,93
		60	2.78	0.248	0,94
	80	16	1.89	0.257	0,96
		26	1.54	0.252	0,92
		36	1.78	0.259	0,9
		40	2.65	0.264	0,92
		50	2.84	0.267	0,9
		60	2.79	0.269	0,95
	90	16	2.63	0.367	0,93
		26	3.45	0.372	0,94
		36	3.41	0.368	0,94
		40	2.56	0.369	0,92
		50	1.54	0.376	0,94
		60	3.85	0.386	0,89
	99	16	2.56	0.436	0,92
		26	1.74	0.438	0,9
		36	1.77	0.445	0,92
		40	2.58	0.45	0,91
		50	3.74	0.456	0,93
		60	2.55	0.457	0,92

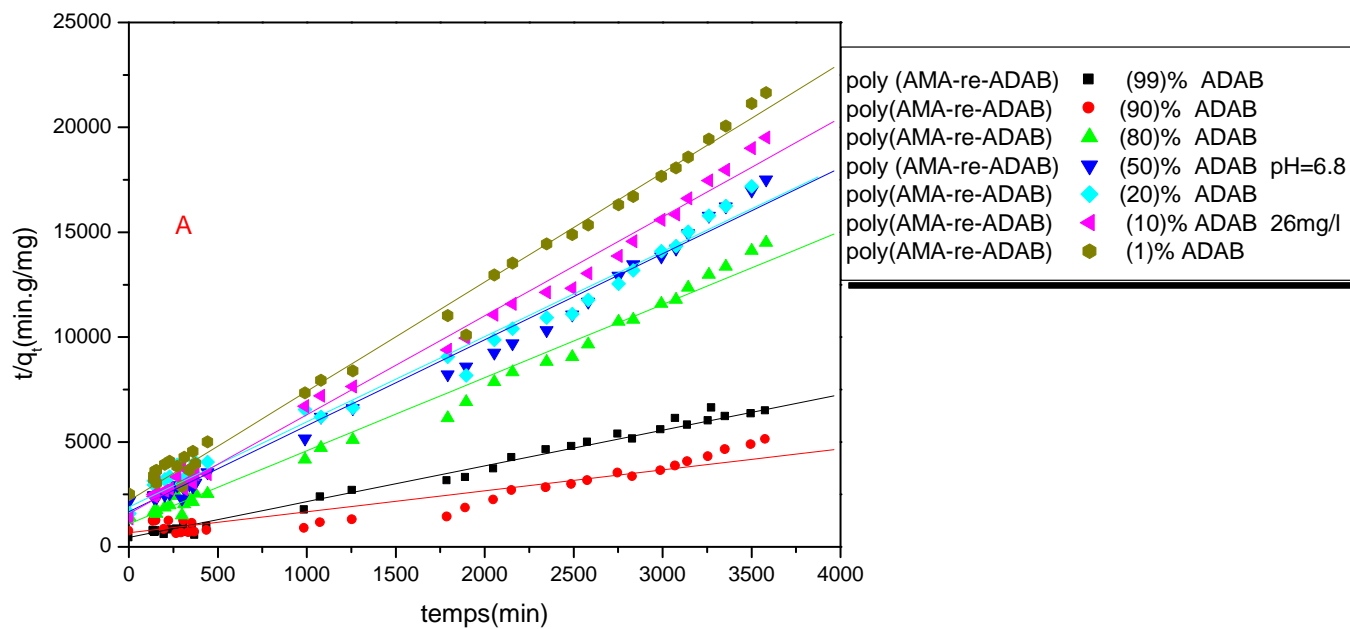
Tableau V.11 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre 1 du bleu de méthyle et des coefficients de corrélation à pH=10 et à température ambiante

Hydrogels	ADAB (% en mole)	C ₀ (mg/L)	k _{1p1} .10 ⁻³ (min ⁻¹)	(a) q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re- ADAB)	1	16	2.12	0.174	0,91
		26	2.54	0.187	0,9
		36	2.65	0.188	0,92
		40	2.85	0.195	0,89
		50	3.62	0.2	0,9
		60	3.54	0.207	0,93
	10	16	4.02	0.186	0,9
		26	2.659	0.189	0,89
		36	2.84	0.198	0,92
		40	4.21	0.201	0,92
		50	3.21	0.205	0,93
		60	3.58	0.20	0,9
	20	16	3.53	0.203	0,91
		26	2.74	0.215	0,94
		36	2.48	0.211	0,94
		40	1.56	0.214	0,9
		50	3.52	0.216	0,93
		60	3.95	0.218	0,92
	50	16	4.05	0.22	0,93
		26	4.62	0.232	0,92
		36	2.59	0.238	0,95
		40	2.86	0.242	0,9
		50	2.63	0.245	0,92
		60	2.89	0.246	0,94
	80	16	2.65	0.248	0,95.
		26	3.26	0.262	0,94
		36	3.74	0.268	0,9
		40	3.89	0.271	0,91
		50	3.11	0.272	0,9
		60	2.56	0.271	0,94
	90	16	2.47	0.259	0,94
		26	2.85	0.364	0,95
		36	4.01	0.365	0,94
		40	2.51	0.367	0,91
		50	2.95	0.365	0,93
		60	1.85	0.366	0,92
	99	16	3.88	0.422	0,91
		26	3.45	0.432	0,93
		36	2.95	0.437	0,91
		40	2.87	0.442	0,91
		50	2.22	0.446	0,94
		60	3.52	0.448	0,9

Nous remarquons, d'une part, que les valeurs des coefficients de corrélation se situent entre 0.89 et 0.95, d'autre part, les valeurs des constantes de vitesse ne varient pas de façon cohérente avec les taux d'ADAB. Ces résultats nous permettent de constater que la sorption du bleu de méthyle n'est probablement pas régie par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

V.2.6 Application du modèle cinétique de pseudo- ordre 2 à la sorption du bleu de méthyle.

Afin de vérifier si la sorption du bleu de méthyle est mieux décrite par le modèle cinétique de pseudo ordre 2, nous avons également appliqué l'équation cinétique (V.5). Les résultats obtenus sont reportés dans la figure V.10



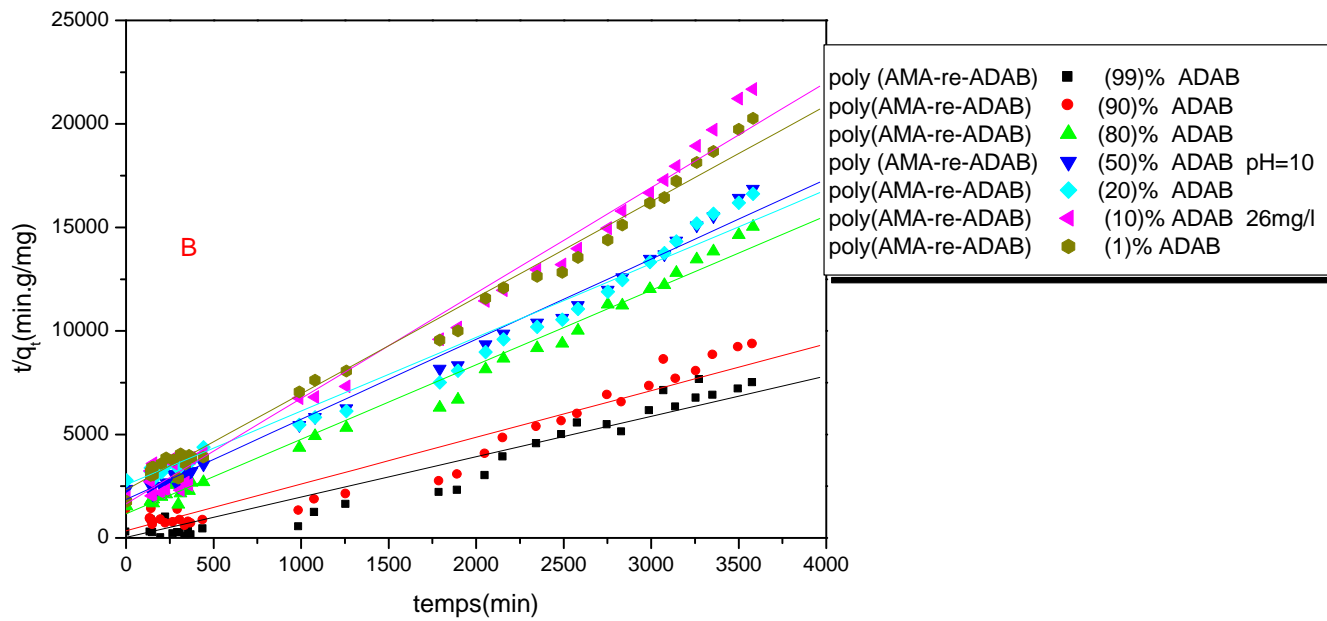


Figure V.10 : *Cinétique de sorption de pseudo-ordre 2 du bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) ($C_0 = 26\text{mg/L}$; $m_{\text{hydrogel}} = 80\text{mg}$; température ambiante) :*
 - (A) $pH=6.8$
 - (B) $pH=10$.

Les valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation sont reportées dans les tableaux **V.12** et **V.13**

Tableau V.12 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre 1 du bleu de méthyle et des coefficients de corrélation à pH=6.8 et à température ambiante.

Hydrogels	ADAB (% mol)	C ₀ (mg/L)	K _{2p2} 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{eexp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re-ADAB)	1	16	12.21	0.178	0,99
		26	13.52	0.182	0,99
		36	13.62	0.196	0,99
		40	14.52	0.205	0,99
		50	14.92	0.208	0,99
		60	14.89	0.213	0,99
	10	16	11.2	0.188	0,97
		26	11.23	0.194	0,99
		36	11.68	0.202	0,98
		40	11.98	0.215	0,99
		50	11.85	0.216	0,99
		60	11.69	0.21	0,99
	20	16	10.85	0.208	0,98
		26	11.62	0.211	0,99
		36	10.98	0.22	0,99
		40	11.68	0.224	0,99
		50	11.96	0.227	0,99
		60	11.89	0.229	0,99
	50	16	10.23	0.222	0,99
		26	9.85	0.225	0,99
		36	10.78	0.23	0,99
		40	10.69	0.235	0,99
		50	9.87	0.238	0,98
		60	10.66	0.248	0,98
	80	16	9.85	0.257	0,99
		26	8.65	0.252	0,99
		36	9.85	0.259	0,99
		40	9.47	0.264	0,99
		50	8.99	0.267	0,99
		60	9.86	0.269	0,99
	90	16	8.23	0.367	0,99
		26	8.74	0.372	0,97
		36	7.56	0.368	0,99
		40	7.89	0.369	0,99
		50	8.56	0.376	0,99
		60	8.86	0.386	0,99
	99	16	7.56	0.436	0,98
		26	7.89	0.438	0,99
		36	7.69	0.445	0,99
		40	7.22	0.45	0,99
		50	8.23	0.456	0,99
		60	7.45	0.457	0,99

Tableau V.13 : Valeurs des constantes cinétiques de sorption de pseudo- ordre 1 du bleu de méthyle et des coefficients de corrélation à pH=10 et à température ambiante.

Hydrogels	ADAB (%mol)	C ₀ (mg/L)	K _{2p2} 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{eexp} (mg.g ⁻¹)	R ²
Poly (AMA-re-ADAB)	1	16	13.25	0.174	0,99
		26	13.22	0.187	0,99
		36	14.56	0.188	0,99
		40	14.25	0.195	0,99
		50	15.23	0.2	0,99
		60	15.63	0.207	0,99
	10	16	13.25	0.186	0,98
		26	12.99	0.189	0,99
		36	13.56	0.198	0,99
		40	13.85	0.201	0,99
		50	14.05	0.205	0,98
		60	14.66	0.20	0,99
	20	16	11.23	0.203	0,99
		26	12.63	0.215	0,99
		36	12.52	0.211	0,99
		40	13.25	0.214	0,99
		50	13.82	0.216	0,97
		60	13.52	0.218	0,99
	50	16	11.63	0.22	0,99
		26	11.25	0.232	0,99
		36	11.85	0.238	0,99
		40	12.32	0.242	0,99
		50	12.52	0.245	0,98
		60	12.63	0.246	0,99
	80	16	10.56	0.248	0,99
		26	10.89	0.262	0,99
		36	10.55	0.268	0,99
		40	10.22	0.271	0,99
		50	10.54	0.272	0,99
		60	11.32	0.271	0,99
	90	16	9.52	0.259	0,99
		26	8.63	0.364	0,98
		36	9.87	0.365	0,99
		40	9.63	0.367	0,99
		50	8.25	0.365	0,99
		60	10.23	0.366	0,99
99	16	8.05	0.422	0,97	
	26	7.25	0.432	0,99	
	36	7.89	0.437	0,99	
	40	8.52	0.442	0,99	
	50	8.69	0.446	0,99	
	60	9.02	0.448	0,99	

Nous remarquons, ainsi, que les valeurs des coefficients de corrélation, qui varient de 0.97 à 0.99, sont supérieures à celles que nous avons calculées dans le cas du modèle cinétique de sorption de pseudo ordre 1. Ces résultats montrent donc que le modèle cinétique de pseudo-ordre 2 peut être appliqué à la sorption du bleu de méthyle.

Comme dans le cas de la sorption de l'orange de méthyle, et en tenant compte des erreurs de calcul, les valeurs des constantes de vitesse sont inversement proportionnelles aux taux d'ADAB. Ces résultats concordent bien avec les valeurs des capacités de sorption observées, à savoir que plus la valeur de la sorption est importante et plus le temps impliqué est long.

V.3 Conclusion

L'étude de la cinétique de sorption du colorant cationique rouge de bémacide et des colorants anioniques, en l'occurrence, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) montre que celle-ci suit probablement le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Dans le cas du rouge de bémacide, les valeurs des constantes de vitesse sont proportionnelles au taux d'ADAB. En milieu neutre (pH= 6,8), celles-ci sont supérieures à celles qui ont été déterminées en milieu basique (pH= 10). Ce résultat est tout-à-fait prévisible, puisqu'en milieu basique, les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre, qui sont plus élevées, correspondent donc à des temps d'arrivée à l'équilibre plus longs.

En ce qui concerne l'orange de méthyle et le bleu de méthyle, les valeurs des constantes de vitesse sont inversement proportionnelles au taux d'ADAB. Ces résultats concordent bien avec les valeurs des capacités de sorption observées, à savoir que plus la valeur de la sorption est importante et plus le temps impliqué est long. En milieu neutre (pH=6.8), les valeurs des constantes de vitesse sont supérieures à celles observées en milieu basique.

Références

- P.Gautham et al: A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, 46–53 (2012)
- J. Kim, S. Xu: Sorption and desorption kinetics and isotherms of volatile methylsiloxanes with atmospheric aerosols, *Chemosphere* 144, 555-563 (2016)
- S. Lagergren S. Vetenskapsakad: Zurtheorie der sogenannten adsorption gel osterstoffe, *Handlingar Band, 24*, 1-39 (1898)
- Y. S. Hoet G. McKay: sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124 (1998).
- V.C. Srivastara et al: Adsorptive Removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon:Equilibrium, Kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104 (2006)
- L.Fan et al: Synthesis and characterization of magnetic β -cyclodextrin–chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue, *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 444– 450 (2012)
- G. Blanchard et al: Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*, 18, 1501– 1507 (1984)
- W. Rudzinski et W. Plazinski : Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16514-16525 (2006)
- Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115–124(1998) [
- Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34, 735–742(2000)
- A. A. Oladipo et al : 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)
- E. Fosso-Kankeu et al: Gum ghatti and acrylic acid based biodegradable hydrogels for the effective adsorption of cationic dyes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 171–178 (2015)

F.Zhang et al: Effective removal of methyl blue by fine-structured strontium and barium phosphate nanorods, *Applied Surface Science*, 326; 195–203(2015)

E. S. Dragan et al: Macroporous composite IPN hydrogels based on poly(acrylamide) and chitosan with tuned swelling and sorption of cationic dyes, *Chemical Engineering Journal*, 204–206, 198–209 (2012)

V. V. Panic et al: Poly (methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis, *Chemical Engineering Journal*, 217, 192–204 (2013)

E. S. Dragan et al: Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes, *Carbohydrate Polymers*, 88, 270–281 (2012)

C. Zhou et al: Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels, *Chemical Engineering Journal*, 251, 17–24, (2014)

H. Mittal et al: Effective removal of cationic dyes from aqueous solution using gum ghatti-based biodegradable hydrogel, *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 8–20 (2015)

CONCLUSION GENERALE

Les travaux qui ont abouti à la réalisation de cette thèse qui comporte cinq chapitres, dont l'un a été consacré aux rappels bibliographiques sur les hydrogels, nous permettent ainsi de mettre en évidence les résultats obtenus.

1-Résultats relatifs à la synthèse et caractérisation des hydrogels

- ✚ *Nous avons préparé une série d'hydrogels à base d'acide méthacrylique (AMA) et d'ammonium quaternaire, en l'occurrence, le bromure d'ammonium de N-diméthyl dodécyl acrylate d'éthyle(ADAB), par copolymérisation radicalaire, en faisant varier le taux de ce dernier (1, 10, 20, 50, 80, 90, 99 %), et en utilisant, comme amorceur, l'azobisisobutyronitrile (AIBN).*
- ✚ *L'étude structurale par spectroscopie infrarouge FTIR et par résonance magnétique nucléaire RMN¹³ C nous a permis de mettre en évidence les structures de ces réseaux d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB).*
- ✚ *L'étude morphologique des hydrogels par microscopie électronique à balayage(MEB) montre que lorsque la teneur en poly(acide méthacrylique) est importante(99, 90 et 80%), la présence des liaisons hydrogène formées par les groupes carboxyliques pendants est prédominante, ce qui a alors pour effet de rendre l'hydrogel plus compact. La présence du poly(acide méthacrylique) contribue donc à la compacité de l'hydrogel sec. Par contre, la présence de plus en plus d'ADAB, qui donne à la surface de l'hydrogel un aspect filamenteux (présence de groupes alkyles dodécyles pendants porteurs d'ammoniums quaternaires), contribue à l'extension du réseau à la suite de l'intervention de forces de répulsions coulombiennes entre les groupes ammoniums quaternaires.*
- ✚ *L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage(DSC) des hydrogels montre que les valeurs des températures de cristallisation et de fusion sont proportionnelles aux taux d'ADAB.*

2-Résultats concernant l'étude des propriétés de gonflement des hydrogels

a-L'étude des variations des taux de gonflement en poids à l'équilibre, en fonction du temps, dans l'eau distillée à différents pH (milieu neutre, basique ou acide) et à une température de 25°C, montrent que les valeurs de ces derniers sont proportionnelles à la teneur d'ADAB incorporé dans chaque hydrogel. Ces résultats pourraient s'expliquer par une hydrophilie de l'ADAB plus importante que celle de l'acide méthacrylique.

b-Les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre en milieu basique sont supérieures à celles observées en milieu acide. En effet, en milieu basique il y a extension du réseau à la suite des interactions de répulsion de charges entre les groupes carboxylates alors qu'en milieu acide la formation de liaisons hydrogène entre les groupes carboxyliques provoque une contraction ou un affaissement du réseau entraînant, par la suite, une diminution des taux de gonflement.

c-Nous remarquons qu'en milieu neutre les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont plus élevées que celles qui ont été observées en milieu acide et en milieu basique. Il semble, qu'en milieu neutre, les forces de répulsion entre les groupes ammoniums quaternaires deviennent prépondérantes, ce qui a pour effet une extension du réseau qui se traduit par un gonflement plus important.

d- Les valeurs de l'indice de réactivité IR montrent que les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont sensibles au pH.

e-Les valeurs des coefficients de corrélation des cinétiques de gonflement de premier ordre, de second ordre et de pseudo ordre² des hydrogels montrent que ce dernier ne suit probablement pas les cinétiques d'ordre¹ et d'ordre² mais semble, par contre, en bon accord avec le modèle cinétique de pseudo ordre². Nous pouvons dire que le processus de gonflement est en bon accord avec ce modèle cinétique de pseudo ordre², puisque d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation sont égales à 0,99, d'autre part, les valeurs des masses d'hydrogels gonflés à l'équilibre calculées ($m_{hg,eq,cal}$) concordent avec celles des masses d'hydrogels à l'équilibre

déterminées par pesée ($m_{hg,eq,exp}$). Nous constatons également que pour toutes les valeurs de pH, les valeurs de constante de vitesse $K_{p,2}$ sont inversement proportionnelles aux taux d'ADAB.

3-Résultats de l'étude de la sorption des colorants : rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle

L'étude de la sorption des colorants anioniques, en l'occurrence, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle, ainsi que du colorant cationique rouge de bémacide par les hydrogels de poly(AMA-re-ADAB) en milieu neutre, acide et basique, a permis de mettre en évidence l'influence du pH et de la nature du colorant sur les capacités de sorption de ces hydrogels.

a- *La sorption du colorant rouge de bémacide est favorisée en milieu basique par rapport au milieu neutre. Les valeurs des capacités de sorption varient de manière inversement proportionnelle avec le taux d'ADAB inclus dans le réseau d'hydrogel. Dans ce cas, la diffusion et la rétention du colorant, sont probablement régies par des interactions de répulsion de charges entre les groupes ammoniums quaternaires chargés positivement du rouge de bémacide et les sites ammoniums quaternaires d'ADAB ainsi que par les effets stériques des groupes alkyles d'ADAB.*

Les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre ainsi que celles des capacités de sorption maximales obtenues en milieu basique (pH=10) sont supérieures à celles obtenues en milieu neutre (pH=6,8). En effet, en milieu basique, il y a extension du réseau à la suite des forces de répulsion des ions carboxylates des chaînes de poly AMA et attraction, par ces derniers, des groupes ammoniums du colorants.

b- *contrairement aux résultats obtenus avec le rouge de bémacide, nous constatons que les valeurs des capacités de sorption de l'orange de méthyle (colorant anionique) par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont proportionnelles au taux d'ADAB. En effet, les interactions de nature électrostatique entre les groupes sulfonâtes de sodium de l'orange de méthyle chargés négativement et les sites d'ammoniums quaternaires d'ADAB favorisent la diffusion du colorant.*

Pour les mêmes raisons évoquées dans le cas du rouge de bémacide, les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre et celles des capacités de sorption maximales de l'orange de méthyle obtenues en milieu basique (pH=10) sont supérieures à celles que nous observons en milieu neutre.

c- Les valeurs des capacités de sorption du bleu de méthyle des hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) sont également proportionnelles aux taux d'ADAB.

Contrairement aux résultats obtenus avec le rouge de bémacide et l'orange de méthyle les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre et celles des capacités de sorption maximales du bleu de méthyle sont plus élevées en milieu neutre (pH=6.8) qu'en milieu basique.

d- les capacités de sorption prennent des valeurs maximales pour des valeurs de concentrations initiales du colorant allant de 40mg/L à 60 mg/L.

e- Les valeurs des capacités de sorption montrent que la diffusion et la rétention de ces colorants a lieu dans l'ordre décroissant :

Orange de méthyle > Rouge de bémacide > Bleu de méthyle

Ces résultats montrent que la diffusion et la rétention de ces colorants ne sont pas régies exclusivement par la contribution des forces d'attraction et de répulsion des charges mais également par les effets stériques qui sont liées à la nature de la structure du colorant.

4-Résultats de l'étude de la cinétique de sorption des colorants

L'étude de la cinétique de sorption des colorants anioniques, en l'occurrence, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle, ainsi que du colorant cationique rouge de bémacide par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB) a été entreprise dans le but de vérifier quel serait le modèle cinétique qui décrirait mieux le processus de sorption de ces colorants.

a- L'étude de la cinétique de sorption du rouge de bémacide selon le modèle cinétique de pseudo - ordre I montre que les valeurs des coefficients de corrélation varient de 0,86 à 0,97. Ces résultats montrent que la sorption du colorant Rouge de bémacide (RB) ne suivrait probablement pas le modèle de cinétique de pseudo - ordre I

Nous avons constaté que les valeurs des coefficients de corrélation du cinétique pseudo ordre² varient de 0.97 à 0.99. Celles-ci sont nettement supérieures à celles observées dans le cas du modèle cinétique de pseudo- premier ordre. Par conséquent, nous pouvons dire que la sorption du rouge de bémacide suit le modèle cinétique de pseudo- second ordre.

Les valeurs des constantes de vitesse de sorption déterminées en milieu neutre (pH= 6,8) sont supérieures à celles qui sont obtenues en milieu basique (pH= 10). Ce résultat est tout-à-fait prévisible, puisqu'en milieu basique, les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre qui sont plus élevées correspondent donc à des temps d'arrivée à l'équilibre plus longs. Les valeurs des constantes de vitesse sont proportionnelles aux taux d'ADAB.

b- *Nous avons également étudié la cinétique de sorption de pseudo- ordre¹ et la cinétique de pseudo ordre² d'orange de méthyle par les hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)*

Nous avons remarqué, dans le cas du cinétique de pseudo ordre¹, que les valeurs des coefficients de corrélation varient de 0.89 à 0.97. Nous constatons également un manque de cohérence dans les valeurs des constantes de vitesse. Ces résultats nous amènent à conclure que la sorption de l'orange de méthyle ne suit probablement pas le modèle cinétique de pseudo- ordre 1

Dans le cas du cinétique pseudo ordre², les valeurs des coefficients de corrélation varient de 0,98 à 0,99 et sont donc supérieures à celles qui ont été déterminées pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ce résultat montre que la sorption de l'orange de méthyle obéit probablement au modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Les valeurs des constantes de vitesse sont inversement proportionnelles aux taux d'ADAB. En milieu neutre (pH=6.8), les valeurs des constantes de vitesse sont supérieures à celles observées en milieu basique.

c- *L'étude de la cinétique de sorption du bleu de méthyle montre, d'une part, que les valeurs des coefficients de corrélation du cinétique pseudo ordre¹ de bleu de méthyle se situent entre 0.89 et 0.95, d'autre part, les valeurs des constantes de vitesse ne varient pas de façon cohérente avec les taux d'ADAB. Ces résultats nous permettent de constater que la sorption du bleu de méthyle n'est probablement pas régie par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*

Nous avons remarqué, ainsi, que les valeurs des coefficients de corrélation du cinétique pseudo ordre2, qui varient de 0.97 à 0.99, sont supérieures à celles que nous avons calculées dans le cas du modèle cinétique de sorption de pseudo ordre1. Ces résultats montrent donc que le modèle cinétique de pseudo-ordre2 pourrait être appliqué à la sorption du bleu de méthyle.

Comme dans le cas de la sorption de l'orange de méthyle, et en tenant compte des erreurs de calcul, les valeurs des constantes de vitesse sont inversement proportionnelles aux taux d'ADAB. Ces résultats concordent bien avec les valeurs des capacités de sorption observées, à savoir que plus la valeur de la sorption est importante et plus le temps impliqué est long.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons caractérisé les hydrogels préparés par la Spectroscopie d'adsorption infra rouge à Transformée de Fourier à l'état solide (FTIR), la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 du solide RMN ^{13}C du solide. Nous avons également utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

I- Méthodes techniques de caractérisation

Nous avons caractérisé les hydrogels préparés par la Spectroscopie d'adsorption infra rouge à Transformée de Fourier à l'état solide (FTIR), la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 du solide RMN ^{13}C du solide. Nous avons également utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

I.1 Spectroscopie d'adsorption infrarouge

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

I.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire carbone 13

Les divers produits obtenus ont été caractérisés par la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'état solide RMN ^{13}C . Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Université de Provence à Marseille, sur un appareil de type « BRUKER » qui fonctionne à 400 MHz.

I.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos MEB ont été effectuées sur un Zeiss Gemini DSM 982 avec une accélération de 20kV, à l'Université de Saint Charles, Marseille.

I.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 d'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.

I.5-Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les courbes de Calorimétrie différentielle à balayage ont été enregistrées au laboratoire d'Application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques de l'Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.

II-Détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ des colorants rouge de bémacide, orange de méthyle et bleu de méthyle

Daher. **2012** a déterminé le coefficient d'extinction molaire du méthyle orange, ce dernier est égal à 24600 l. mol⁻¹. Cm⁻¹. Par contre, Chen et al. **2005** ont attribué à ce coefficient d'extinction molaire une valeur égale à 21600 l. mol⁻¹. Cm⁻¹.

Parvin et Ahamed. **2015** ont déterminé le coefficient d'extinction molaire du colorant bleu de méthyle et ce dernier est égal 60000l. mol⁻¹. Cm⁻¹

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 Lambert-Beer :

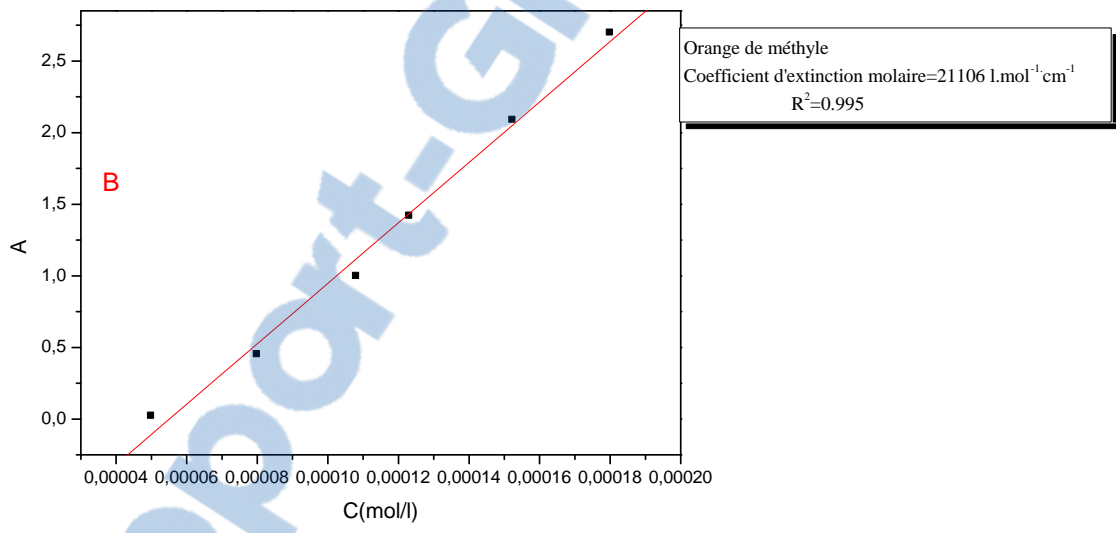
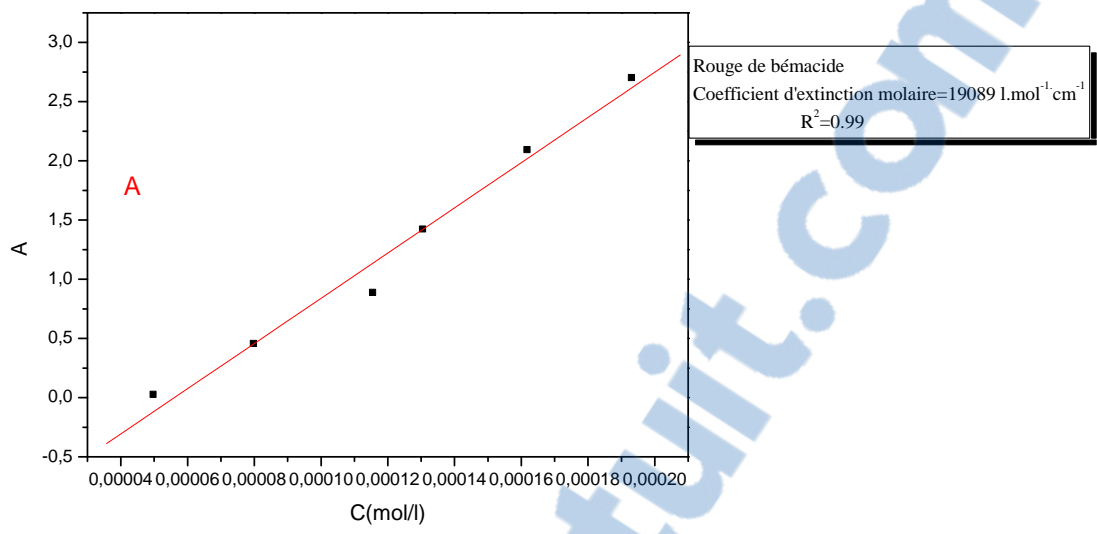
$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

ϵ : coefficient d'extinction molaire, propre à chaque substance (l. mol⁻¹ .cm⁻¹).

A : absorption(absorbance) ou densité optique.

l (cm) : longueur du trajet optique.

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



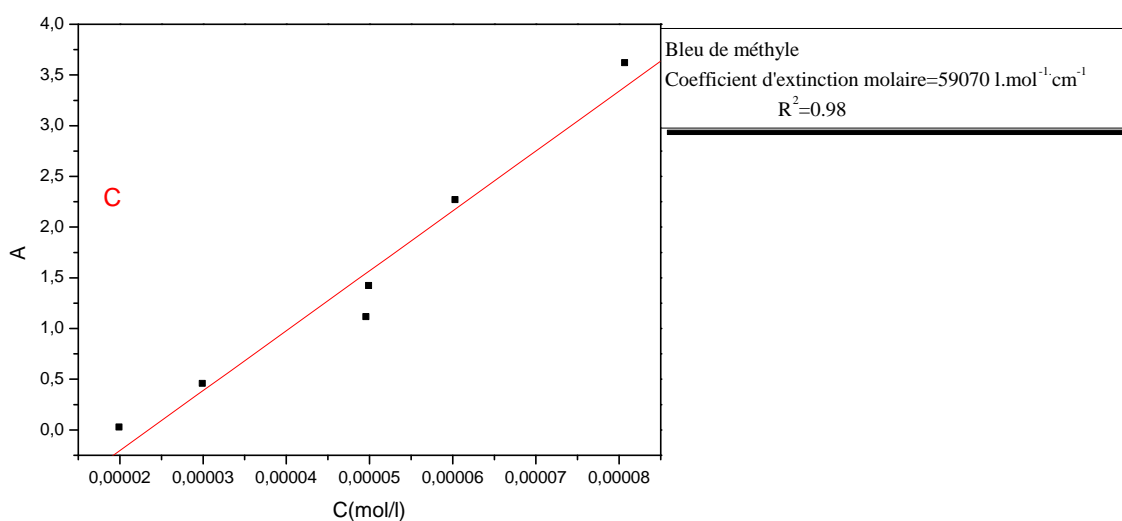


Figure1 : Courbes représentant les variations de la densité optique en fonction de la concentration des colorants :

A-Rouge de bémacide

B-Orange de méthyle

C-Bleu de méthyle

II- Produits et réactifs utilisés

II.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. Avant son utilisation, le produit est stocké à froid (minimum de 6°C) et à l'abri de la lumière.

II.2- Bromure d'ammonium de N-diméthyl dodécylacrylate d'éthyle

ADAB est un monomère vinylique commercial de masse molaire égale à 406,44 g/mol. Avant son usage, le produit est stocké à froid (minimum de 6°C) et à l'abri de la lumière.

III-Réactions de synthèse d'hydrogels de poly (AMA-re-ADAB)

Toutes les réactions de copolymérisation radicalaire ont été effectuées sous atmosphère inerte (sous azote), à une température de 60°C durant 24 heures.

L'azobisisobutyronitrile a été utilisé à raison de 2% en mole par rapport aux monomères acide méthacrylique (AMA) et bromure d'ammonium de N-diméthyl dodécylacrylate d'éthyle (ADAB) 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 d'ADAB, nous avons, ainsi, effectué une série de réactions de copolymérisation radicalaire :

Poly (AMA-re-1%ADAB)

Quantités utilisées

AMA	2 g	$2,32 \cdot 10^{-2}$ mol/L
ADAB	95.10 mg	$2,34 \cdot 10^{-3}$ mol/L
AIBN	83.64 mg	$4,64 \cdot 10^{-4}$ mol/L
THF	10 mL	

Rendement 75%

Poly (AMA-re-10%ADAB)

Quantités utilisées

AMA	2 g	$2,32 \cdot 10^{-2}$ mol/L
ADAB	1.04 g	$2,57 \cdot 10^{-3}$ mol/L
AIBN	85.28 mg	$5.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L
THF	10 mL	

Rendement 62%

Poly (AMA-re-20%ADAB)

Quantités utilisées

AMA	2 g	$2,32 \cdot 10^{-2}$ mol/L
ADAB	2,35 g	$5,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L
AIBN	95 mg	$5.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L
THF	10 mL	

Rendement 77%

Poly (AMA-re-50%ADAB)

AMA	1 g	$1.67.10^{-2}$ mol/L
ADAB	4.75 g	$1.67.10^{-2}$ mol/L
AIBN	76 mg	$4.8.10^{-4}$ mol/L
THF	10 mL	
Rendement	80%	

Poly (AMA-re-80%ADAB)

AMA	0.5 g	$5.8.10^{-3}$ mol/L
ADAB	2.36 g	$5.8.10^{-3}$ mol/L
AIBN	34 mg	$2,32.10^{-4}$ mol/L
THF	10 mL	
Rendement	75%	

Poly (AMA-re-90%ADAB)

AMA	0.2 g	$2,32.10^{-3}$ mol/L
ADAB	8.48 g	$2.08.10^{-2}$ mol/L
AIBN	75.7 mg	$4,62.10^{-4}$ mol/L
THF	10 mL	
Rendement	81%	

Poly (AMA-re-99%ADAB)

AMA	0.025 g	$2,9.10^{-4}$ mol/L
ADAB	14.45 g	$2.8 .10^{-2}$ mol/L
AIBN	93 mg	$5.7.10^{-4}$ mol/L
THF	10 mL	
Rendement	75%	

IV-TESTS DE SOLUBILITE

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-re-ADAB)

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

Références

S. A. Daher: Determining Values of Some Optical Constants for Some Colorants, journal of education sciences, 25, 79-86 (2012)

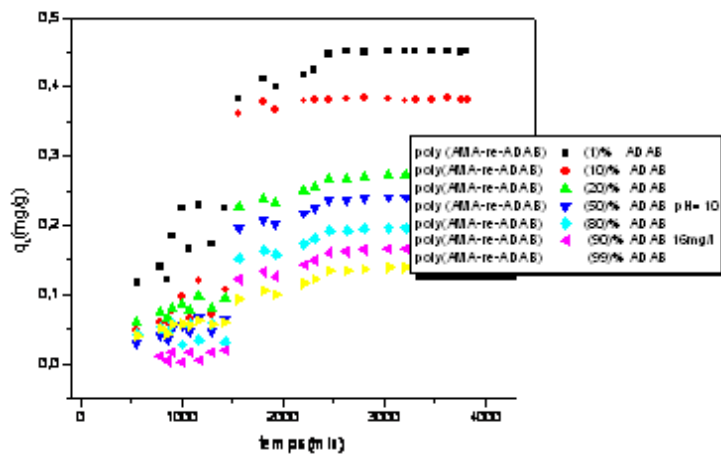
L. C. Chen et al: photocatalytic decolorization of methyl orange in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ immobilized on γ -Al₂O₃, journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 170, 7-14 (2005)

U. M Parvin, M. B. Ahamed : Nonlinear optical properties of methyl blue dye by Z-scan technique, Optic-International Journal for Light and Electron Optics, 126, 551-553 (2015)

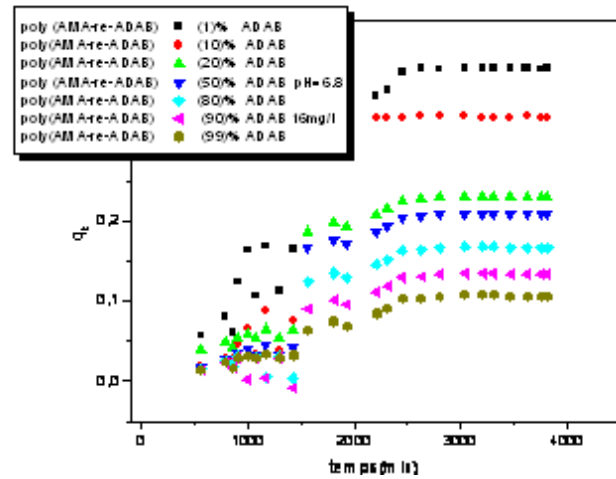
ANNEXES

Rouge de bémacide

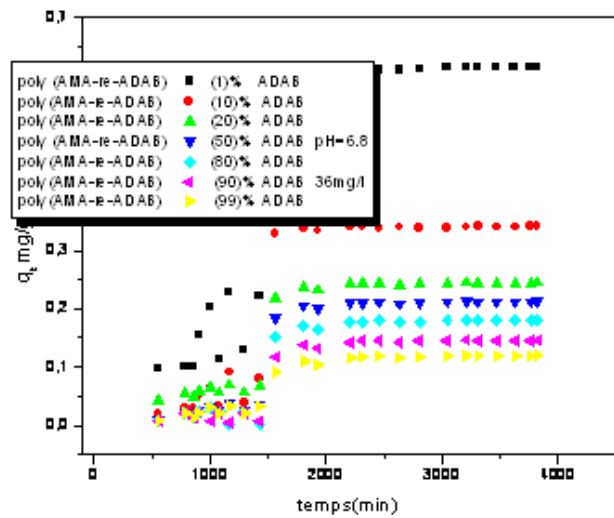
Courbes représentant les variations des capacités de sorption, du Rouge de bémacide, en fonction du temps.



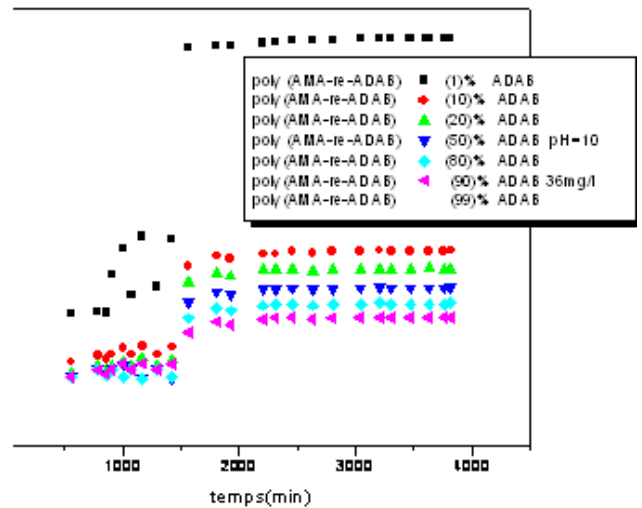
FigureAnnexe.1



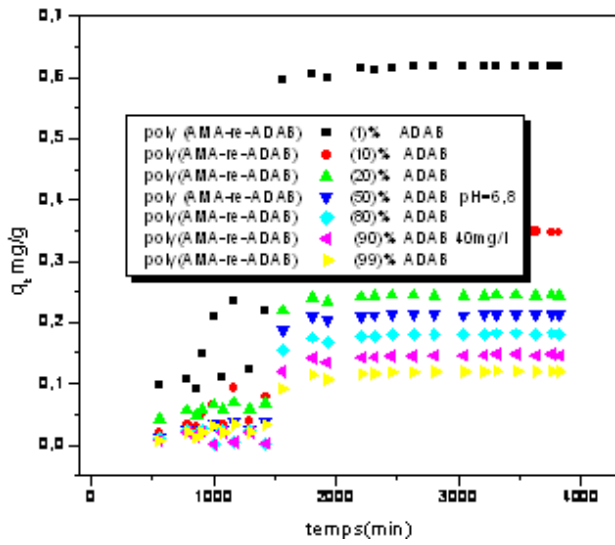
FigureAnnexe.2



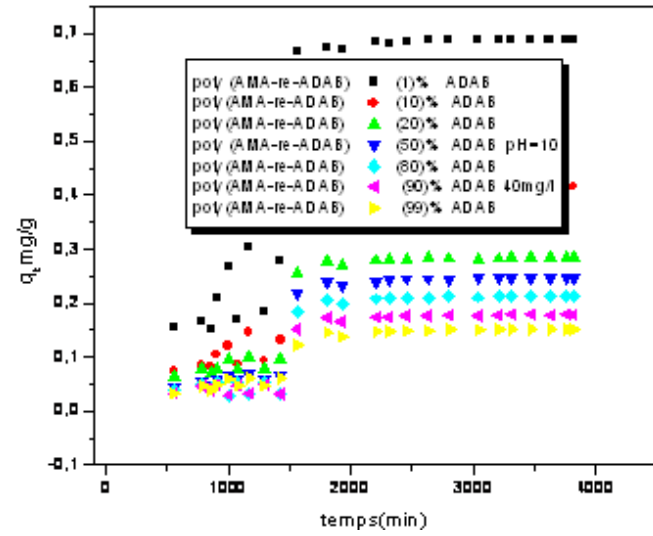
FigureAnnexe.3



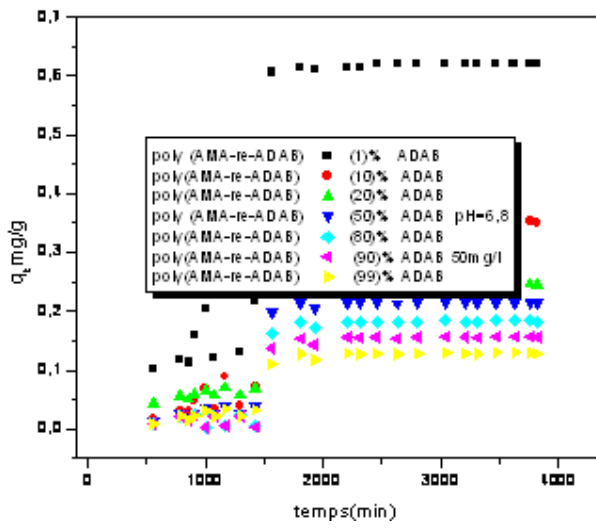
FigureAnnexe.4



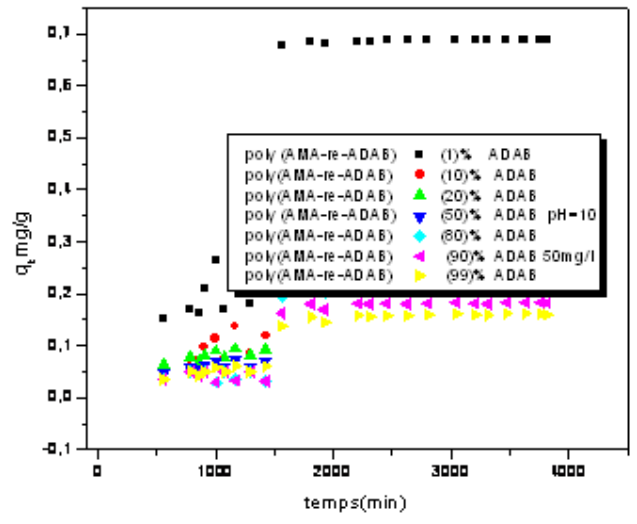
FigureAnnexe.5



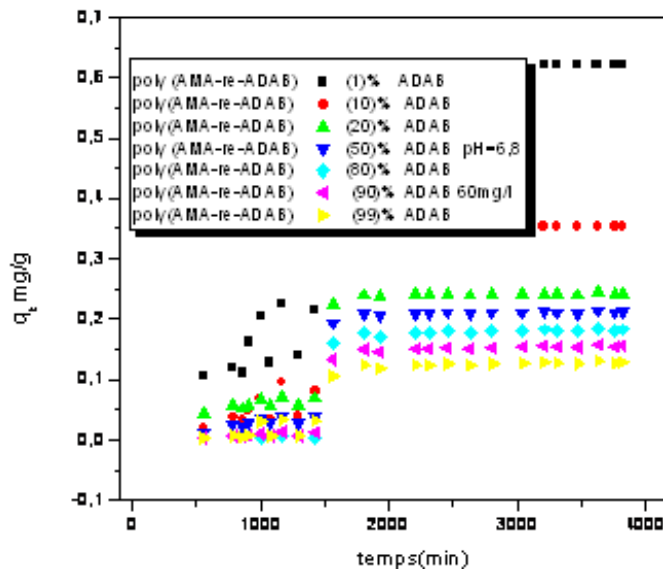
FigureAnnexe.6



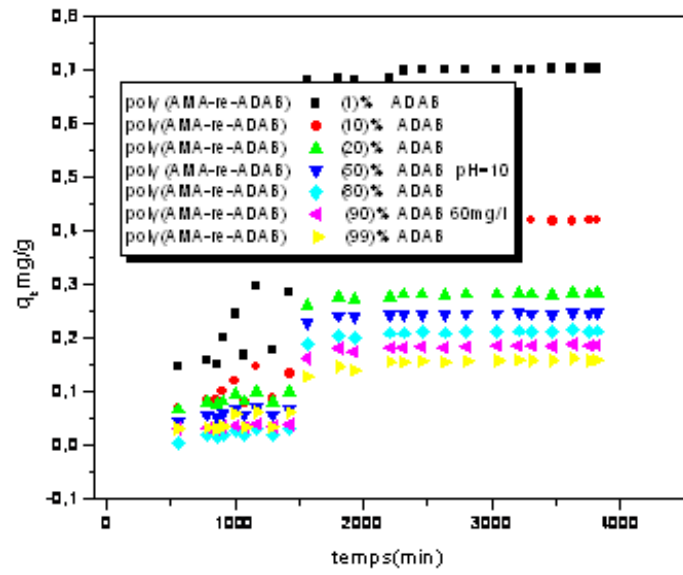
FigureAnnexe.7



FigureAnnexe.8

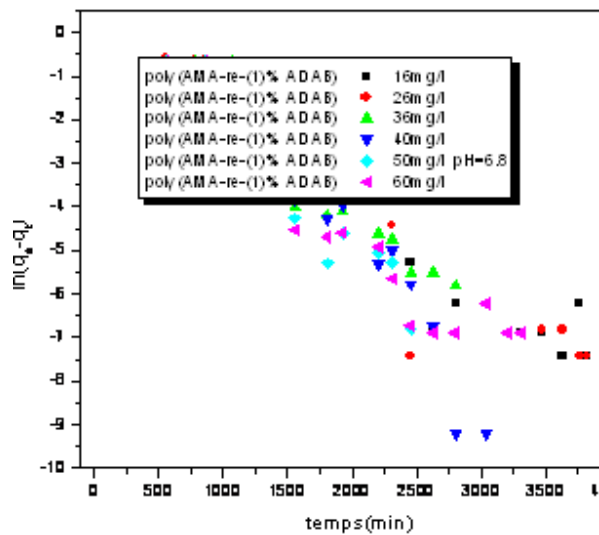


FigureAnnexe.9

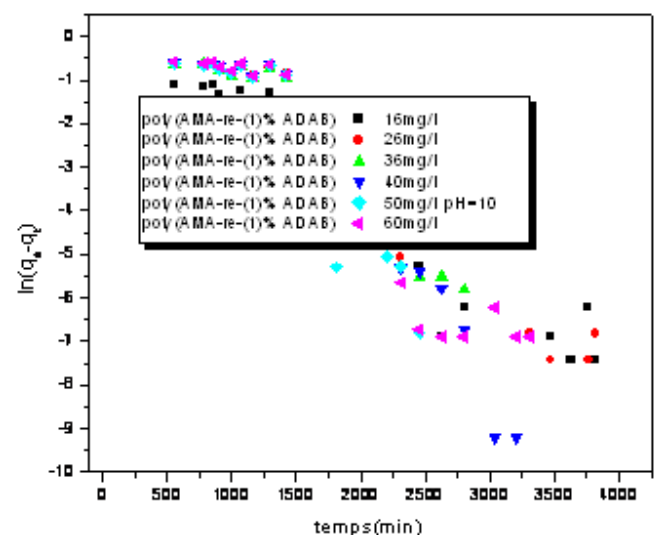


FigureAnnexe.10

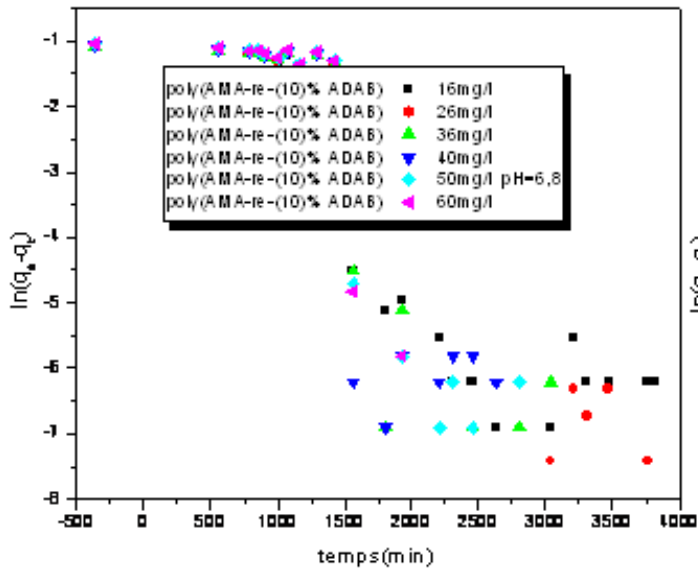
Courbes représentant la cinétique de sorption de pseudo ordre1 du rouge de bémacide



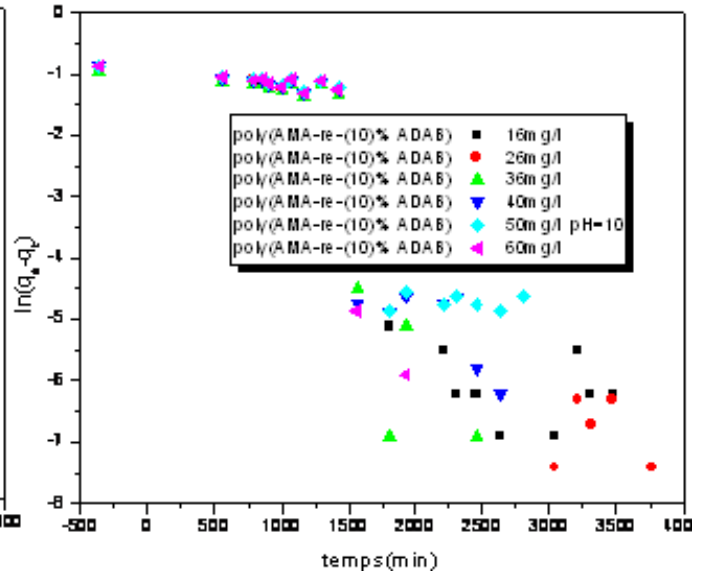
FigureAnnexe.11



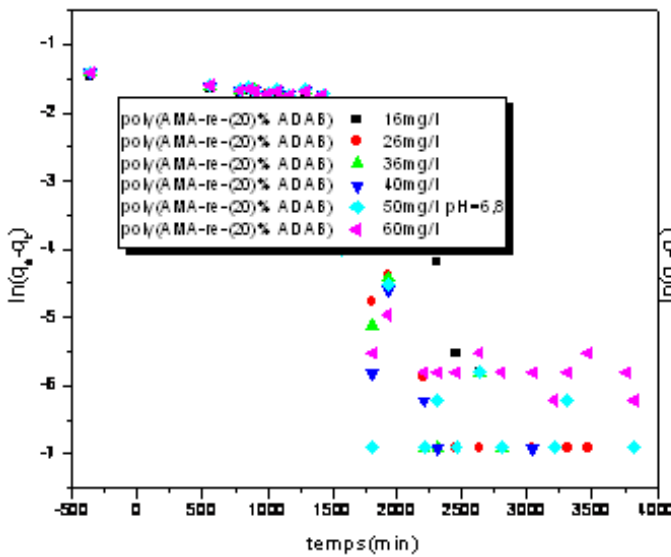
FigureAnnexe.12



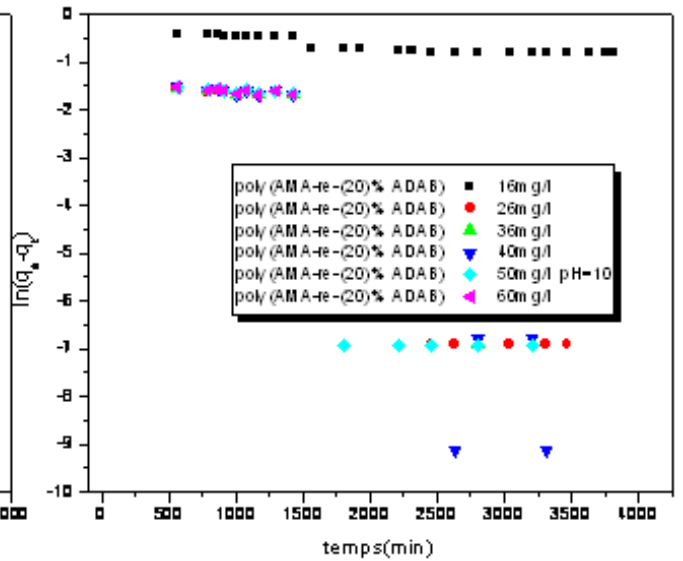
FigureAnnexe.13



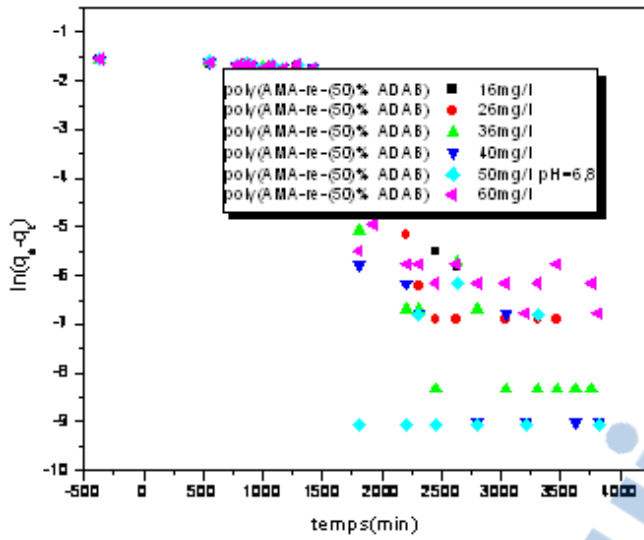
FigureAnnexe.14



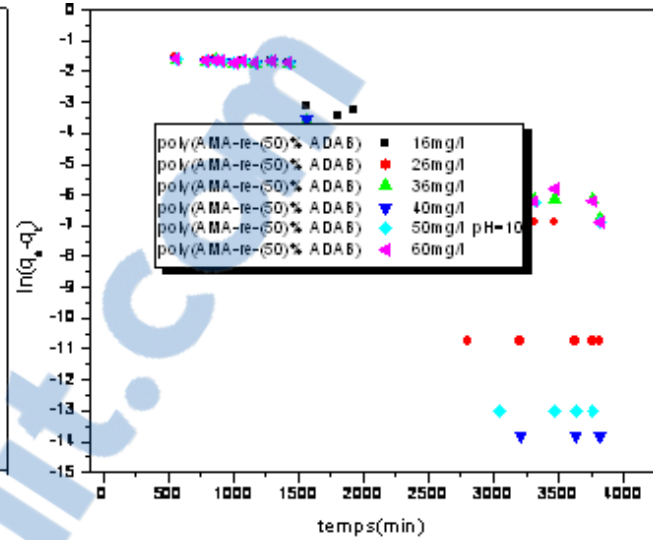
FigureAnnexe.15



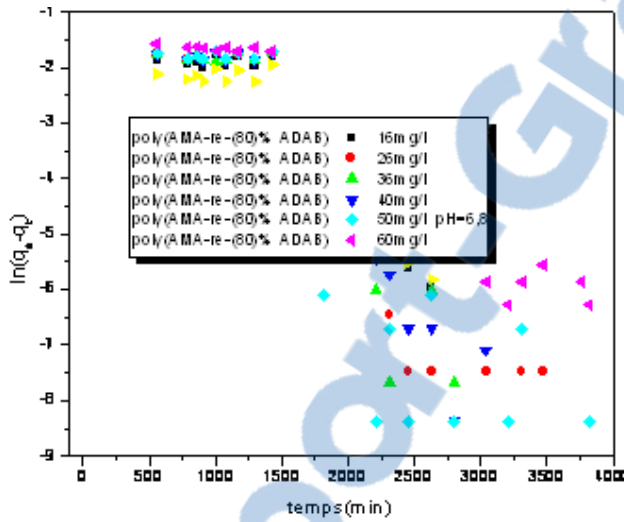
FigureAnnexe.16



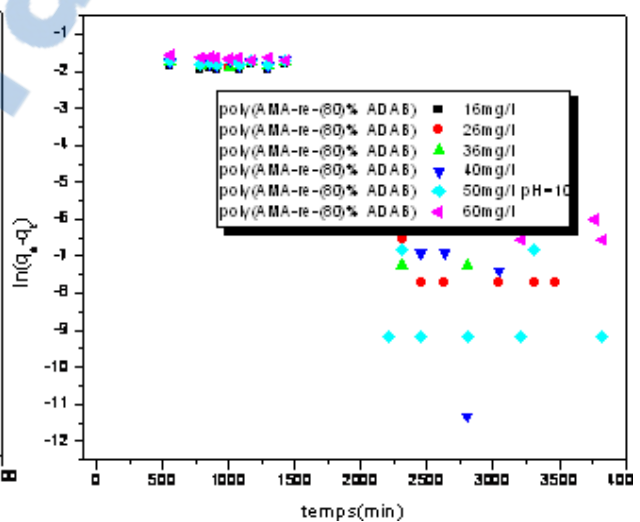
FigureAnnexe.17



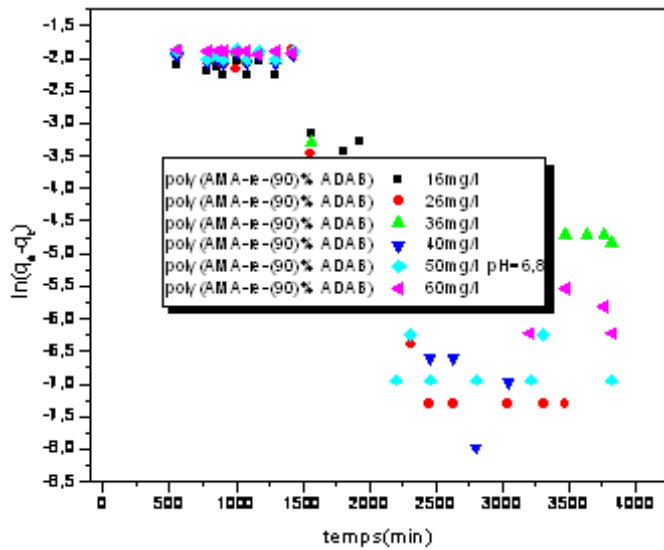
FigureAnnexe.18



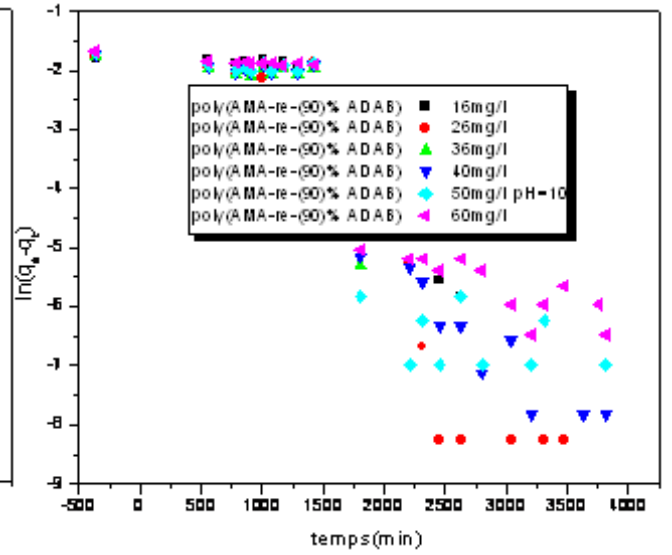
FigureAnnexe.19



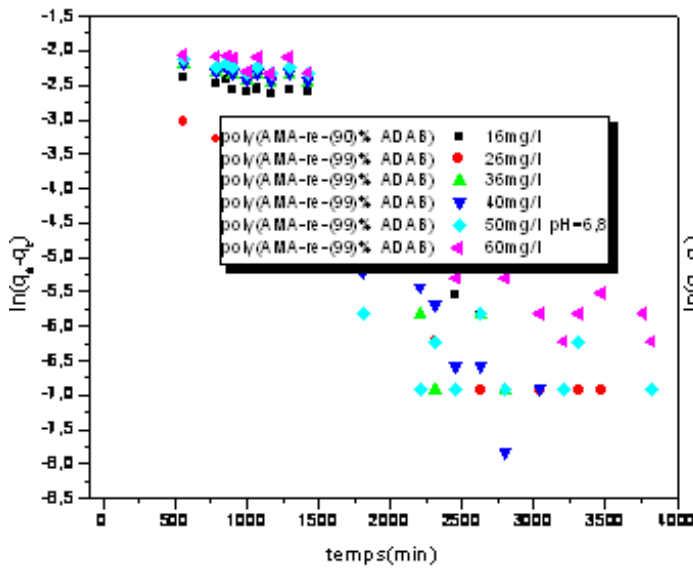
FigureAnnexe.20



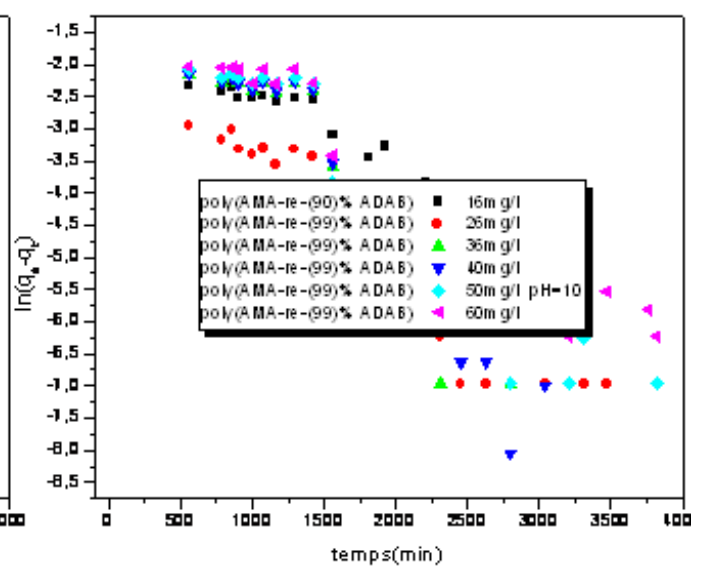
FigureAnnexe.21



FigureAnnexe.22

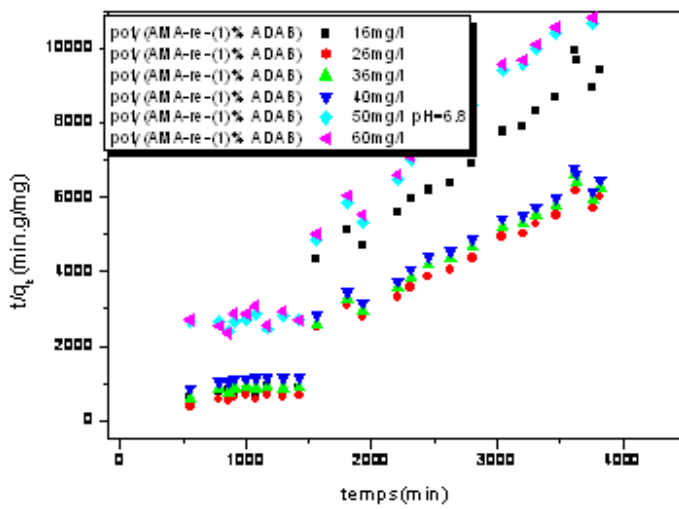


FigureAnnexe.23

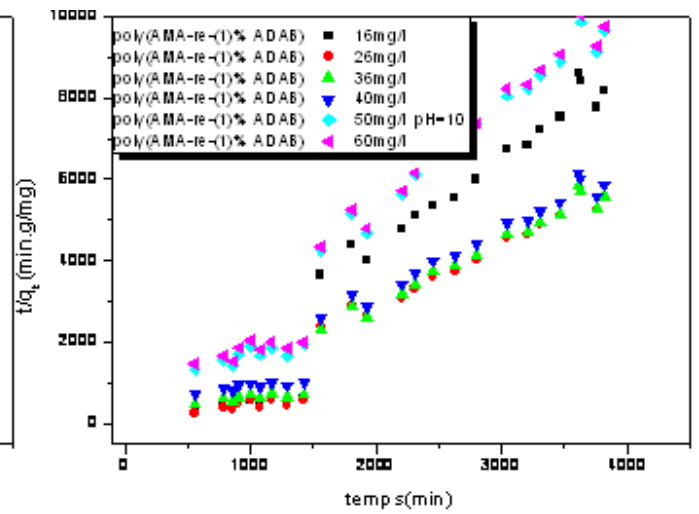


FigureAnnexe.24

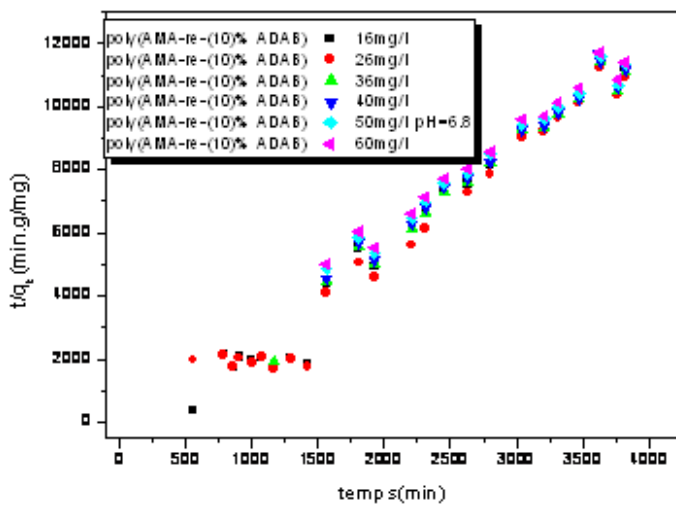
Courbes représentant la cinétique pseudo ordre2 du rouge de bémacide



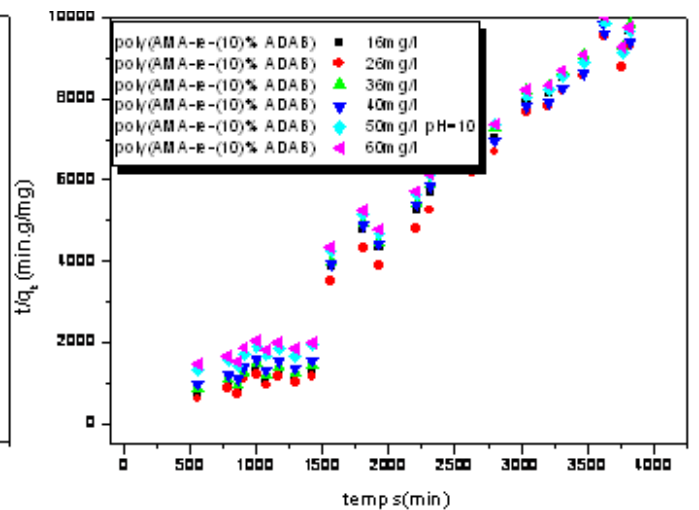
FigureAnnexe.25



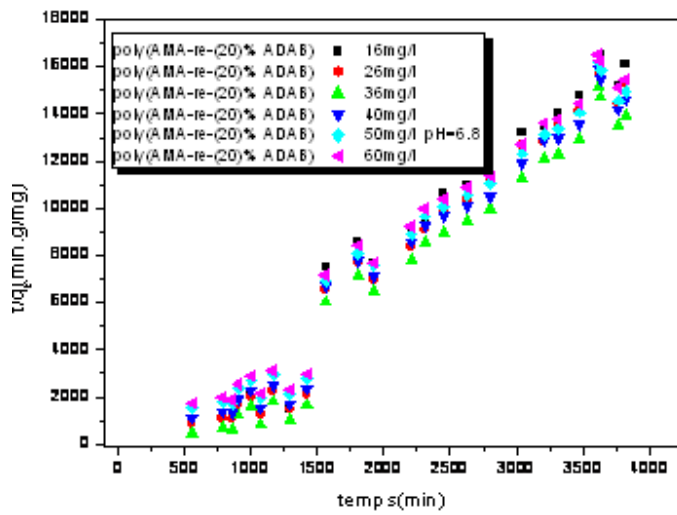
FigureAnnexe.26



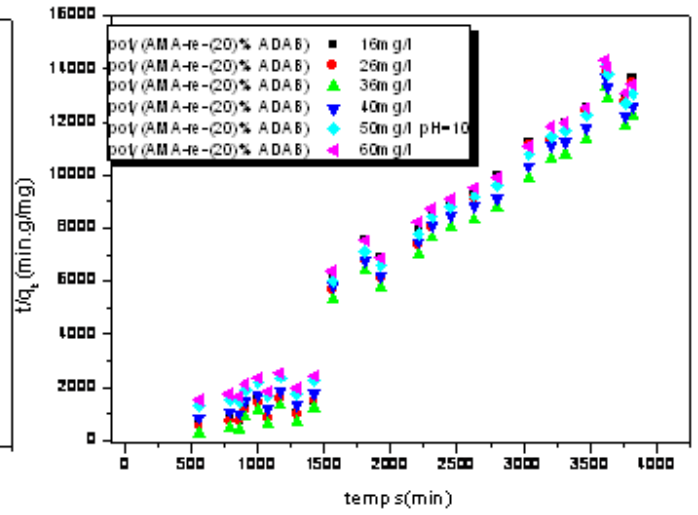
FigureAnnexe.27



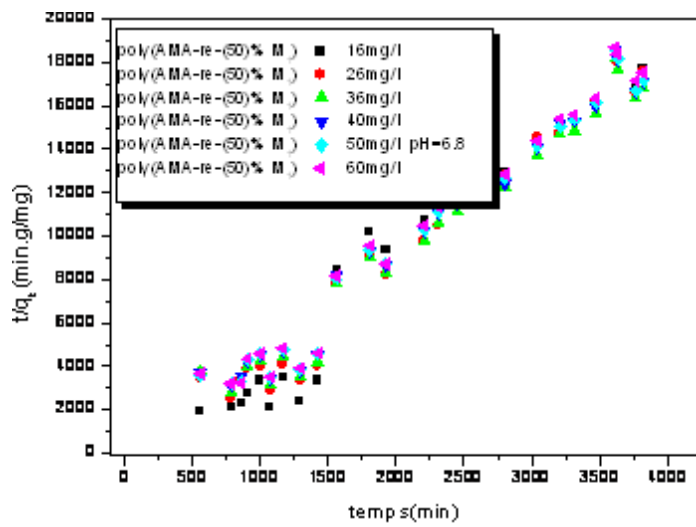
FigureAnnexe.28



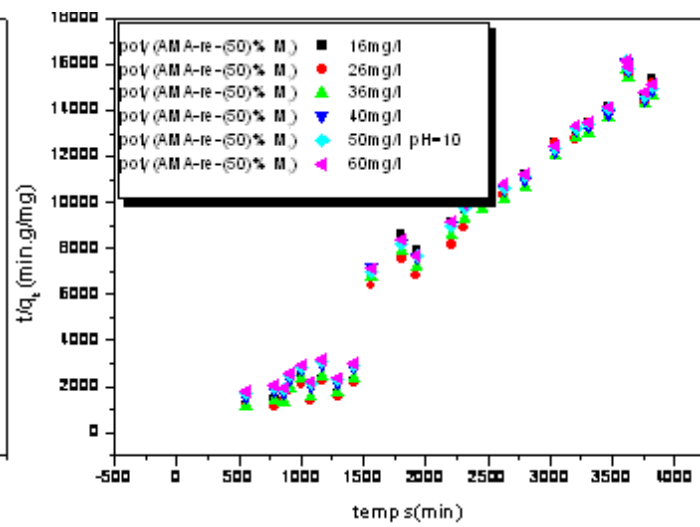
FigureAnnexe.29



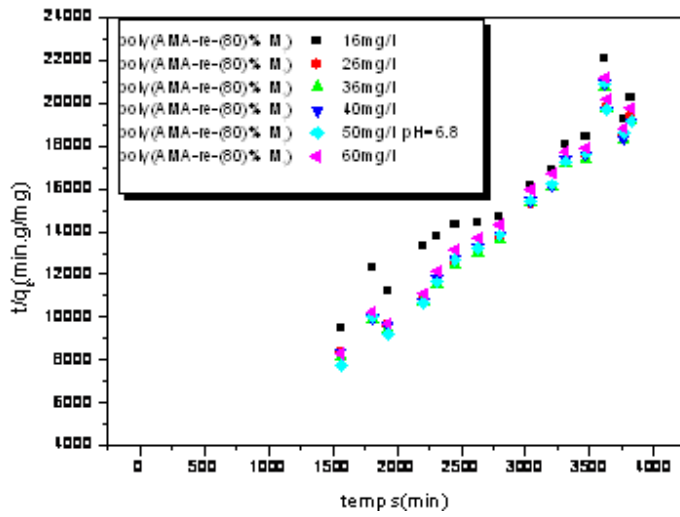
FigureAnnexe.30



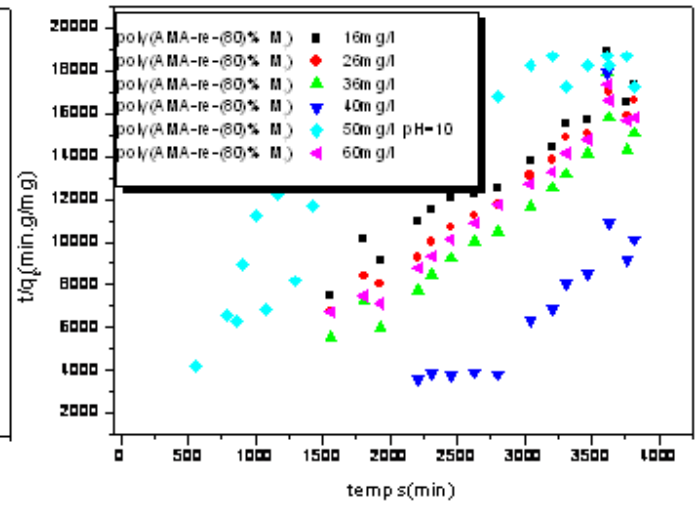
FigureAnnexe.31



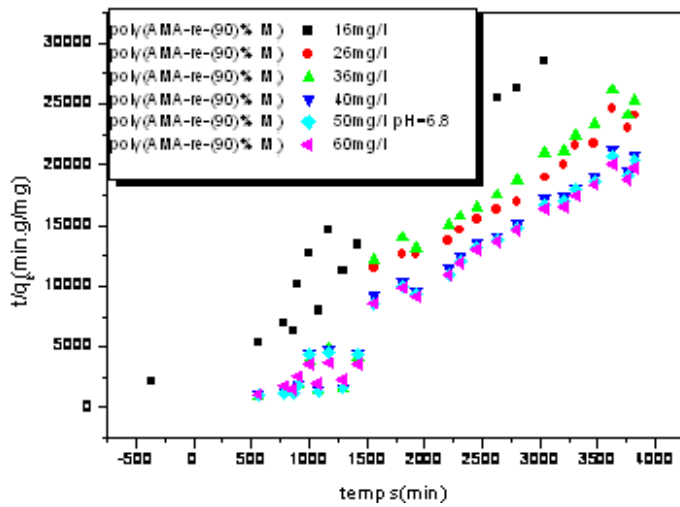
FigureAnnexe.32



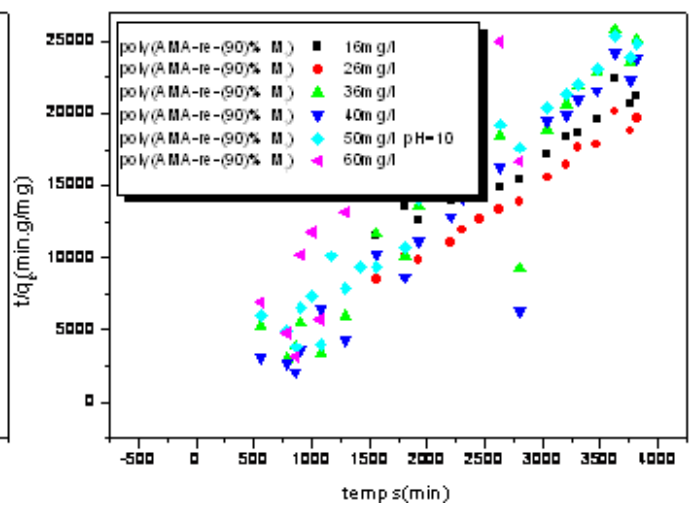
FigureAnnexe.33



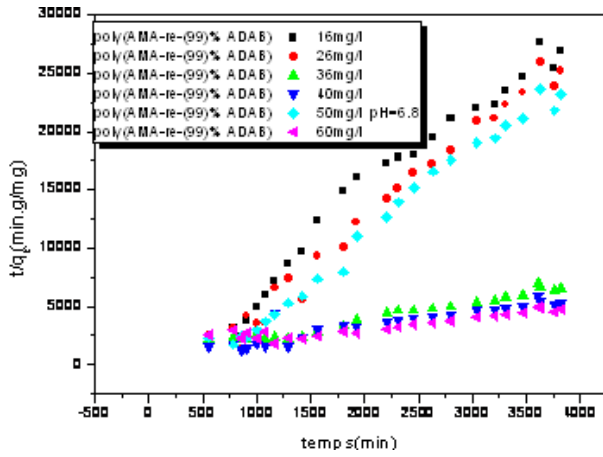
FigureAnnexe.34



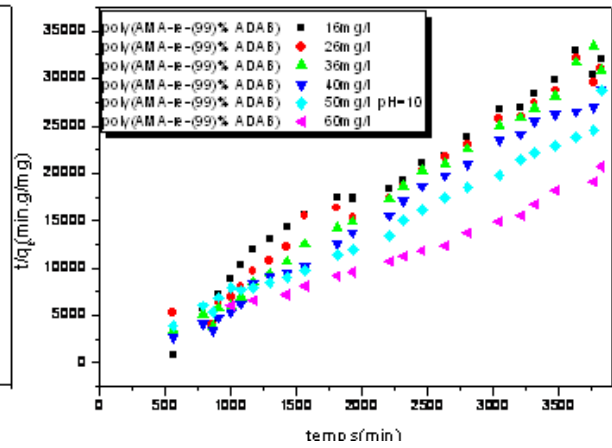
FigureAnnexe.35



FigureAnnexe.36



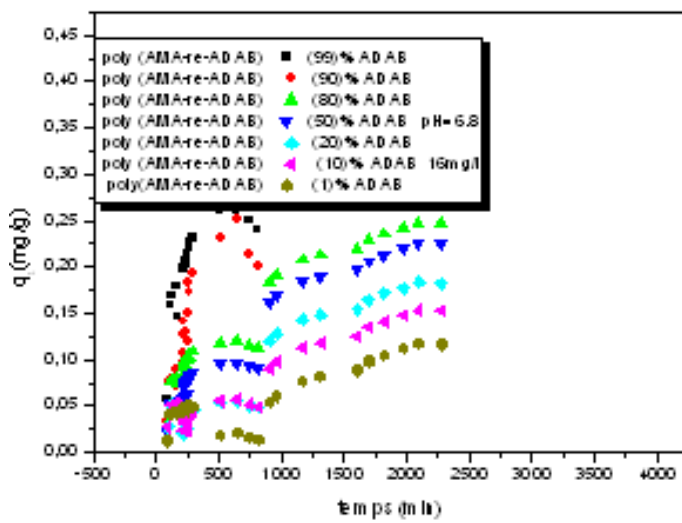
FigureAnnexe.37



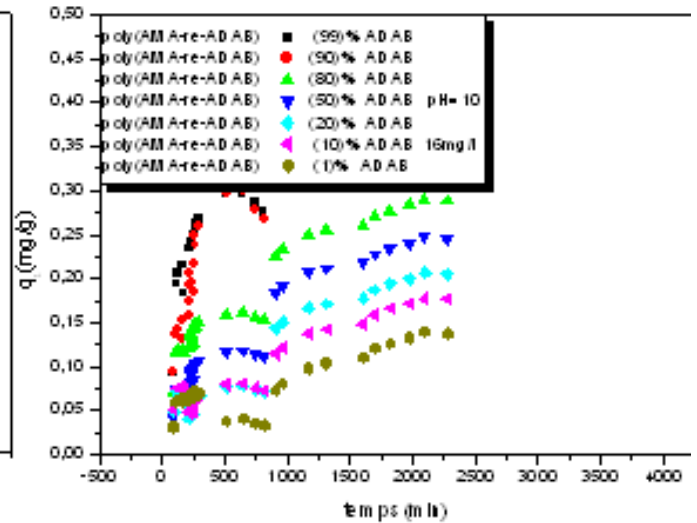
FigureAnnexe.38

Orange de Méthyle

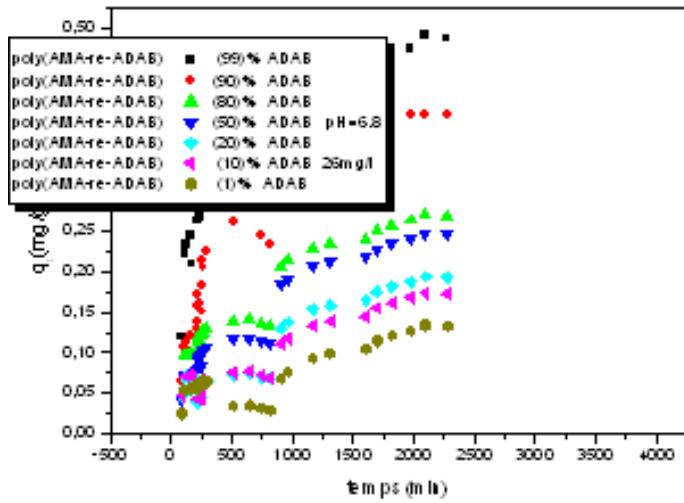
Courbes représentant les variations des capacités de sorption, de l'orange de méthyle, en fonction du temps.



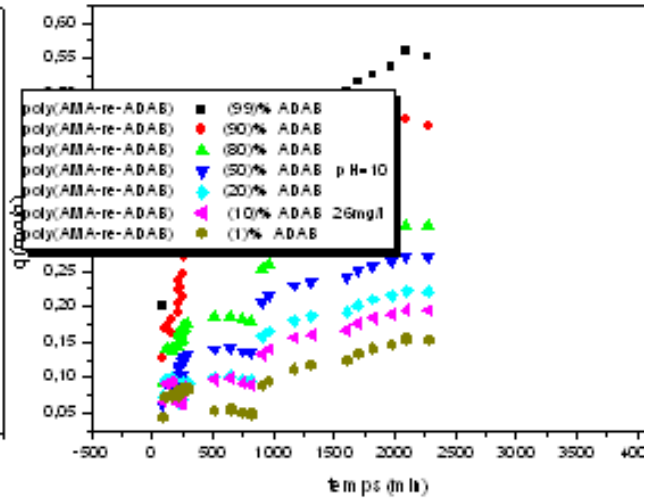
FigureAnnexe.39



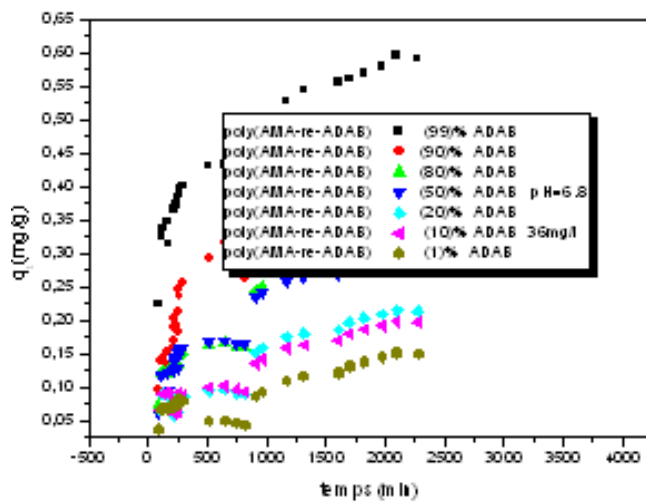
FigureAnnexe.40



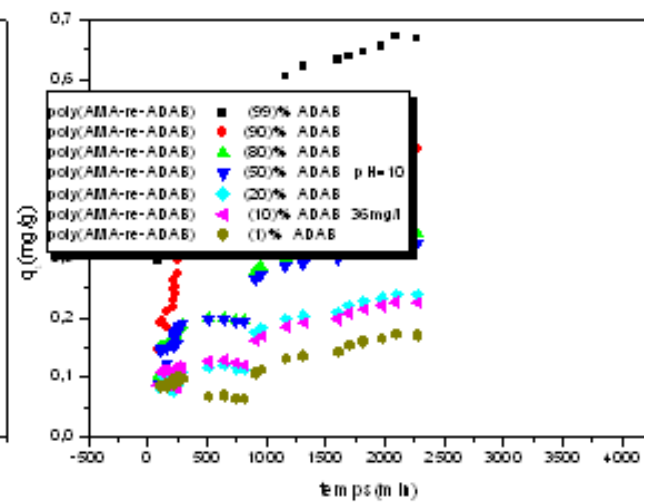
FigureAnnexe.41



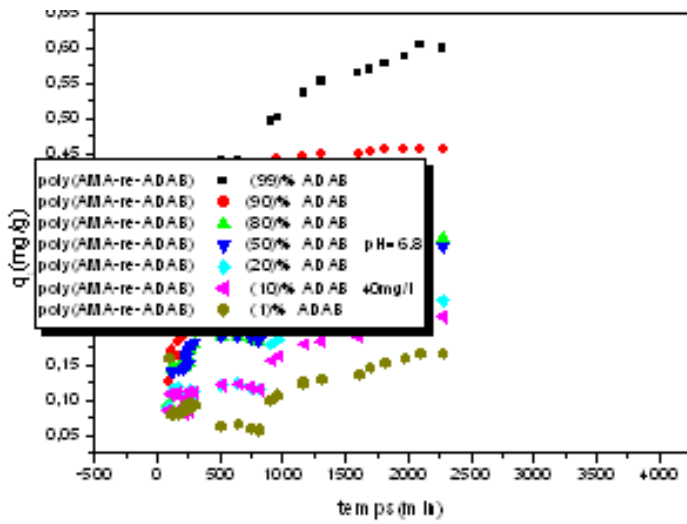
FigureAnnexe.42



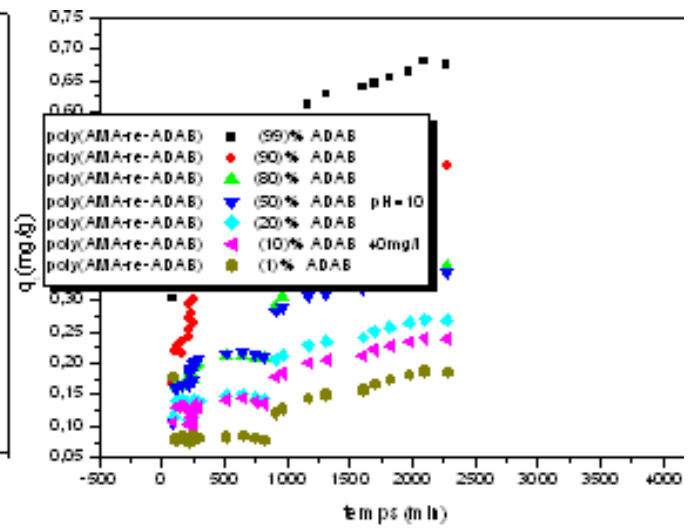
FigureAnnexe.43



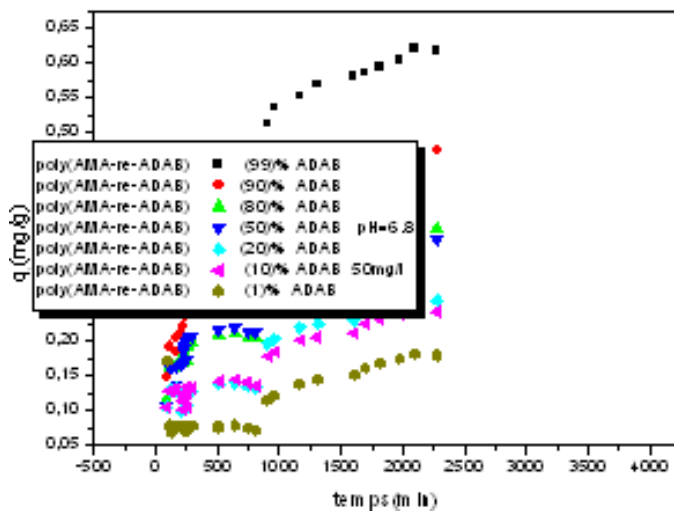
FigureAnnexe.44



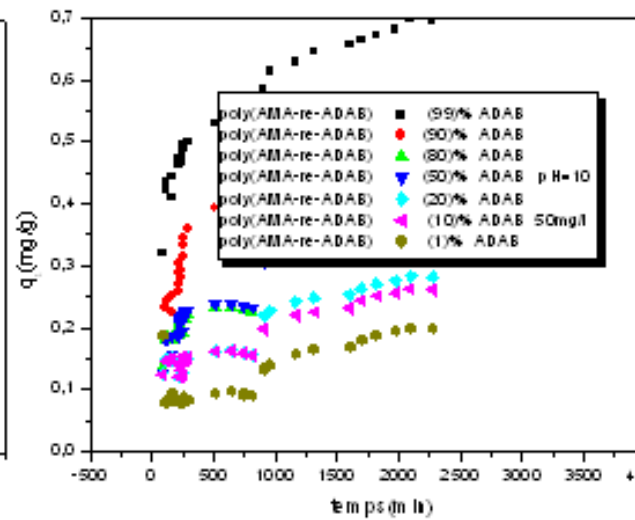
FigureAnnexe.45



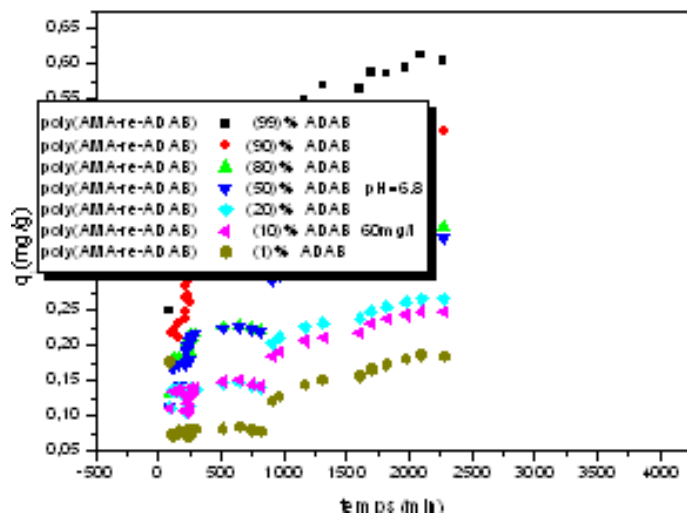
FigureAnnexe.46



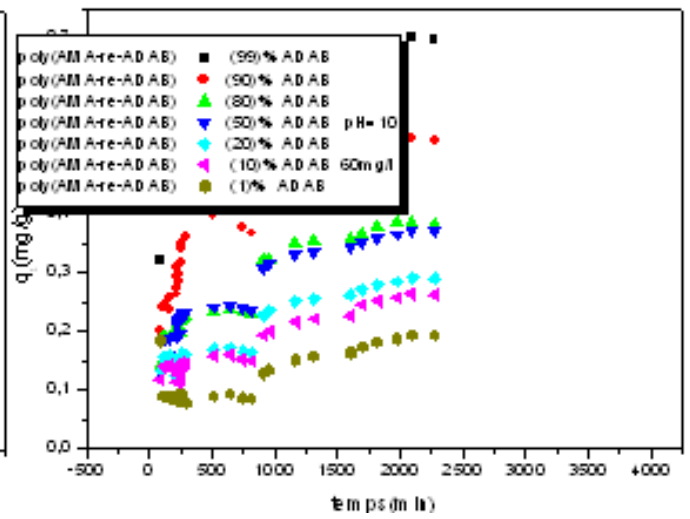
FigureAnnexe.47



FigureAnnexe.48

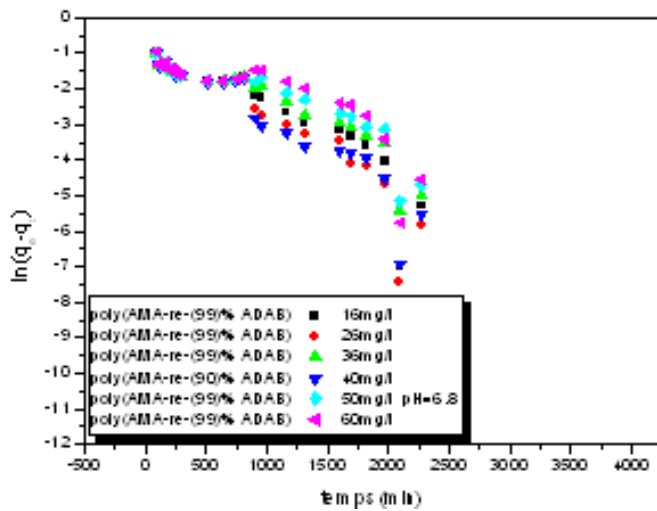


FigureAnnexe.49

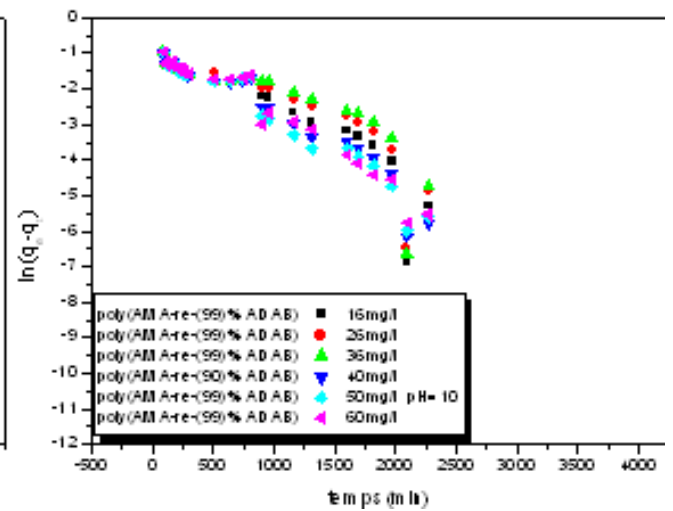


FigureAnnexe.50

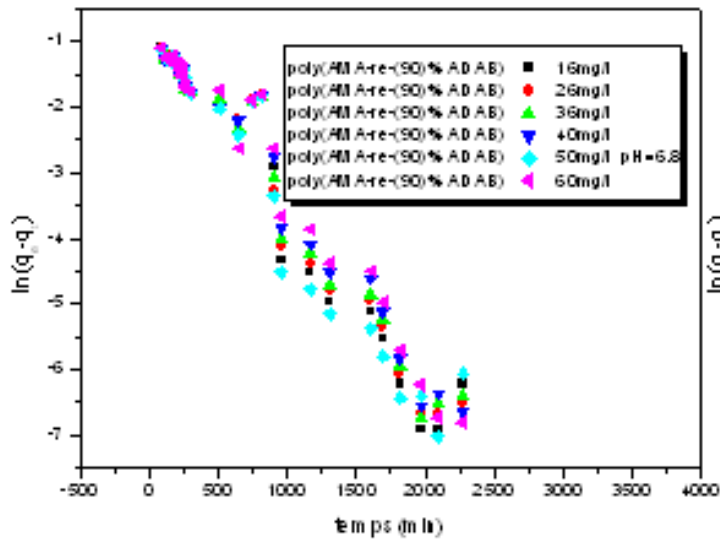
Courbes représentant la cinétique de pseudo ordre 1 de l'orange de méthyle.



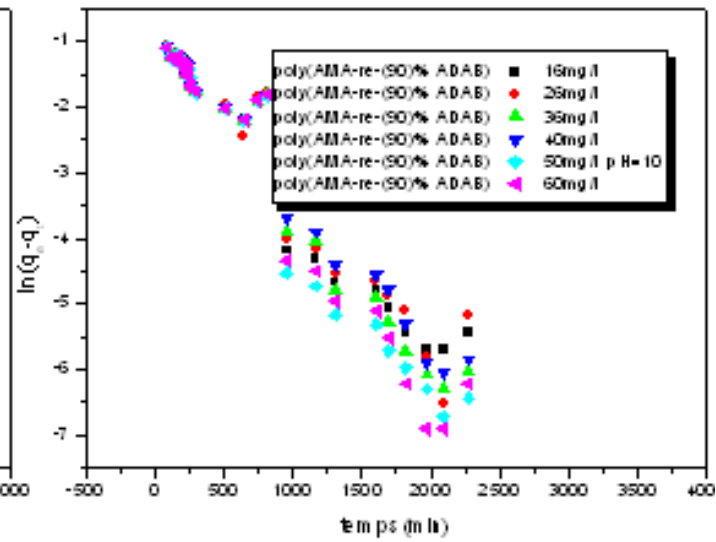
FigureAnnexe.51



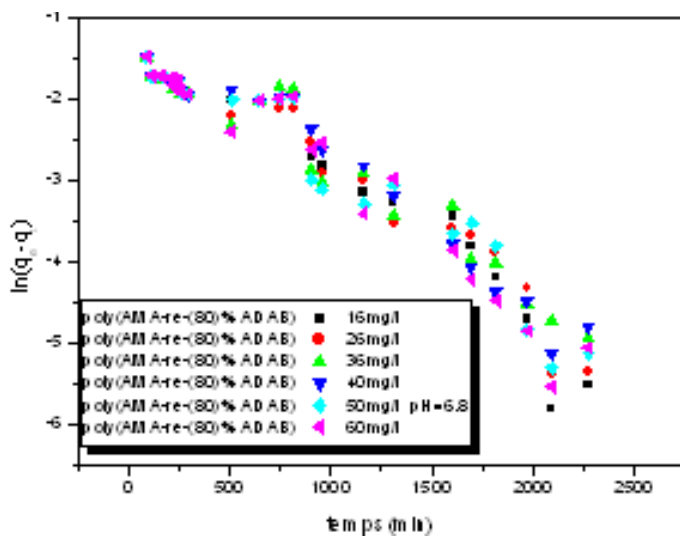
FigureAnnexe.52



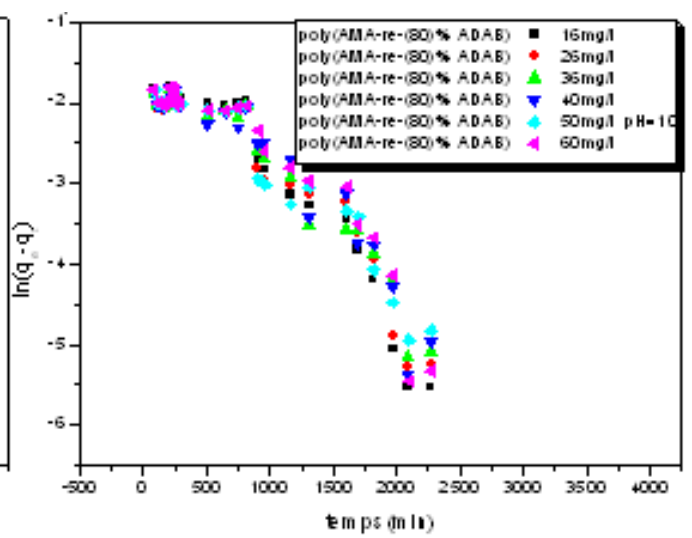
FigureAnnexe.53



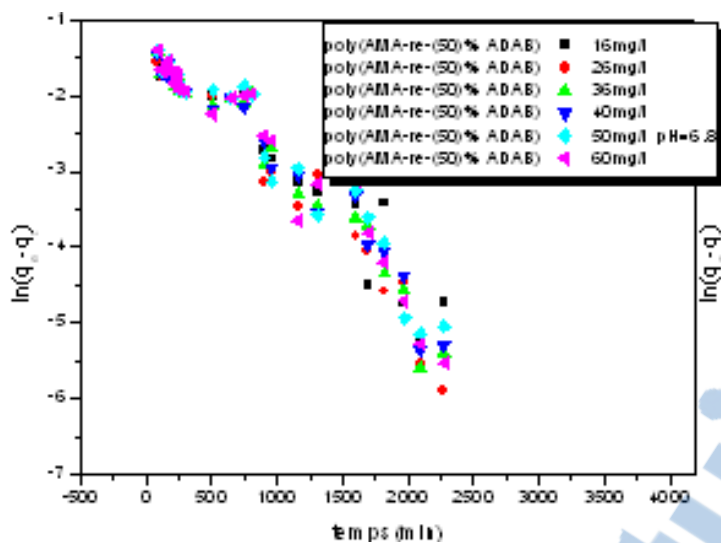
FigureAnnexe.54



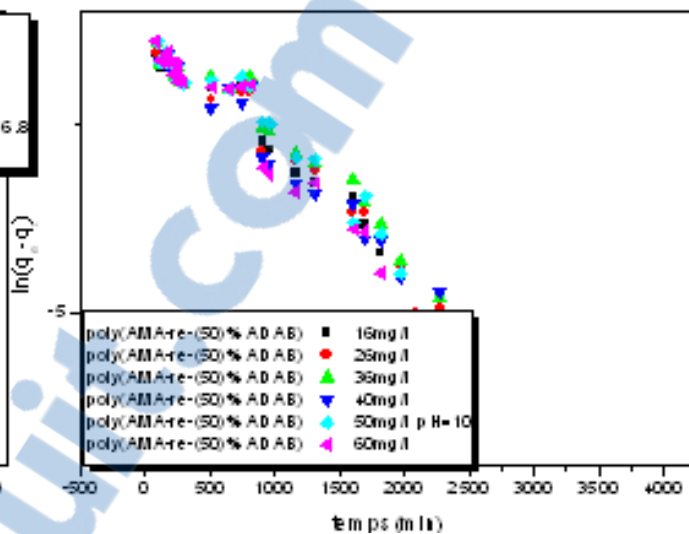
FigureAnnexe.55



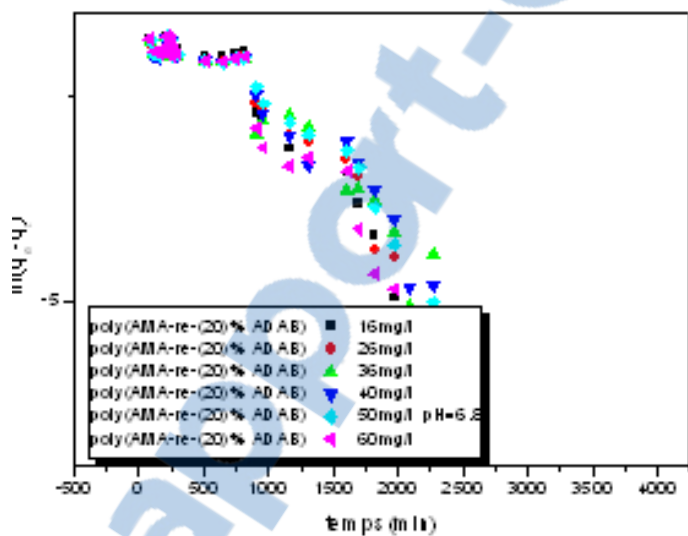
FigureAnnexe.56



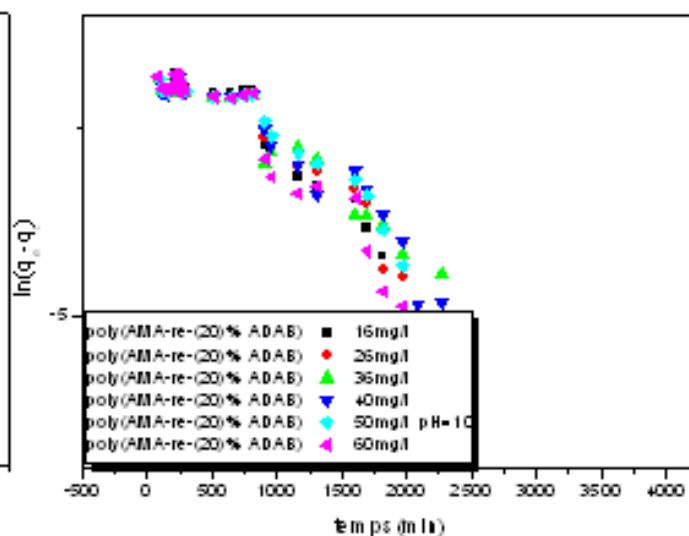
FigureAnnexe.57



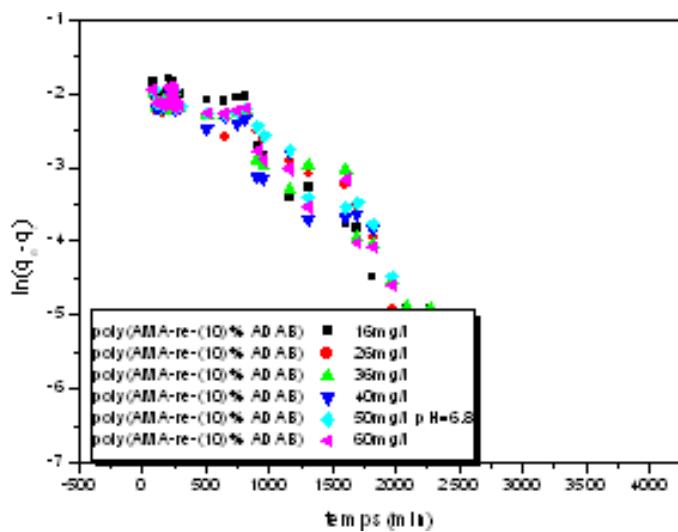
FigureAnnexe.58



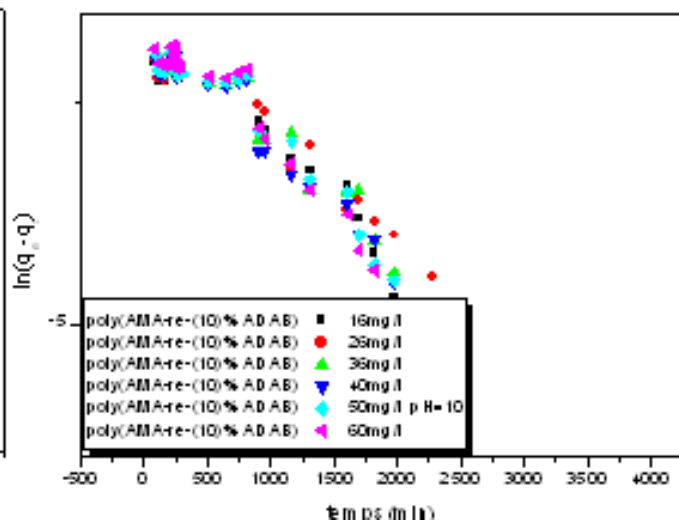
FigureAnnexe.59



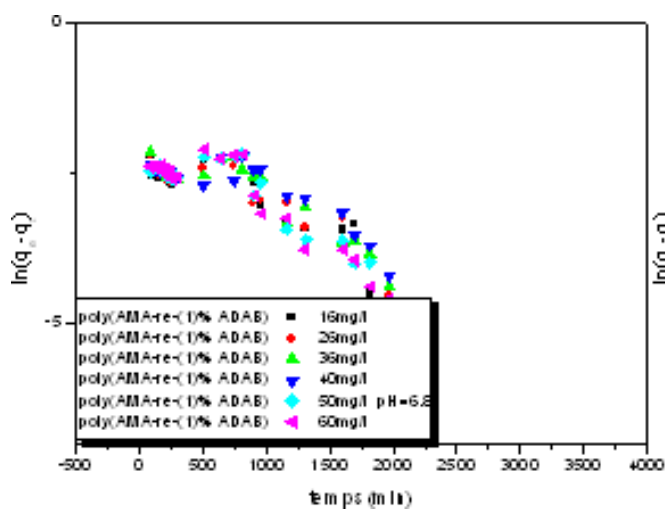
FigureAnnexe.60



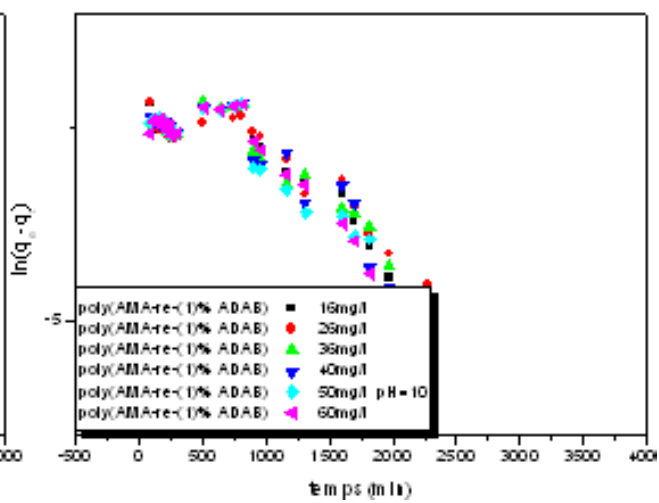
FigureAnnexe.61



FigureAnnexe.62

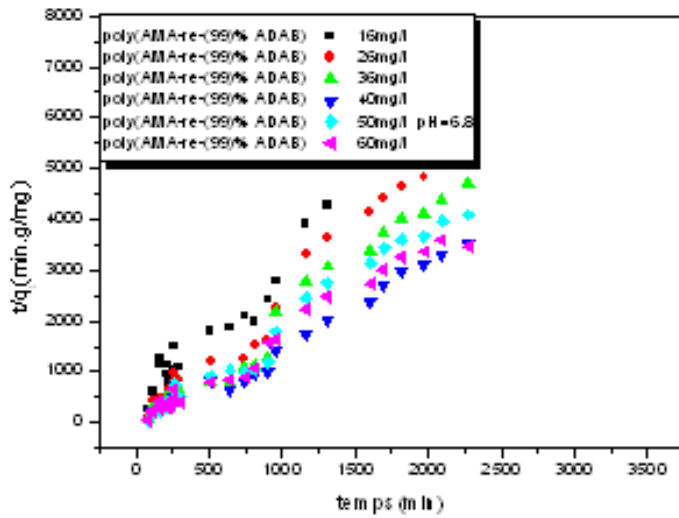


FigureAnnexe.63

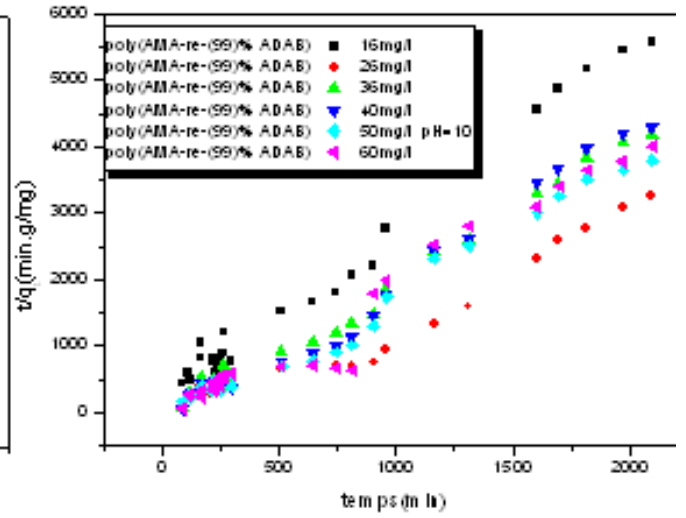


FigureAnnexe.64

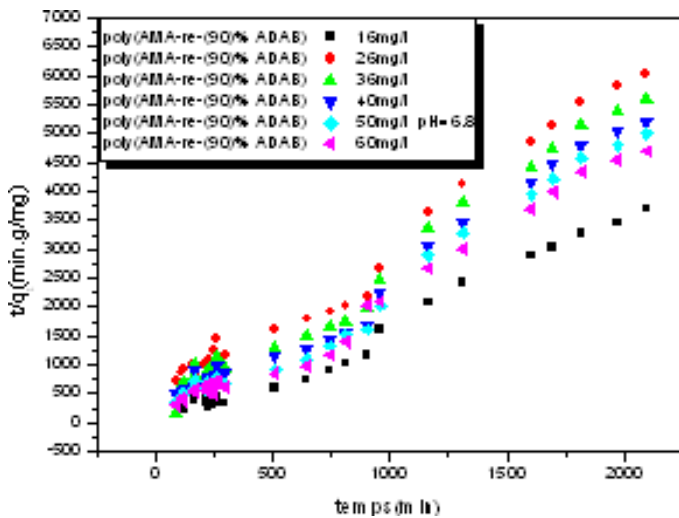
Courbes représentant la cinétique de pseudo ordre2 de l'orange de méthyle.



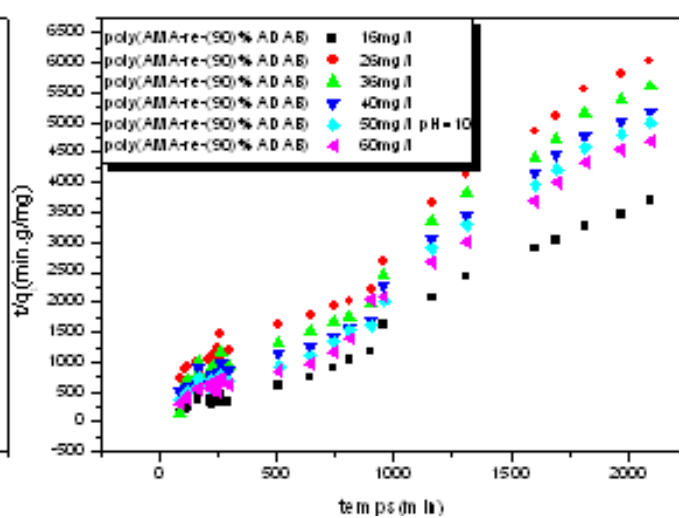
FigureAnnexe.65



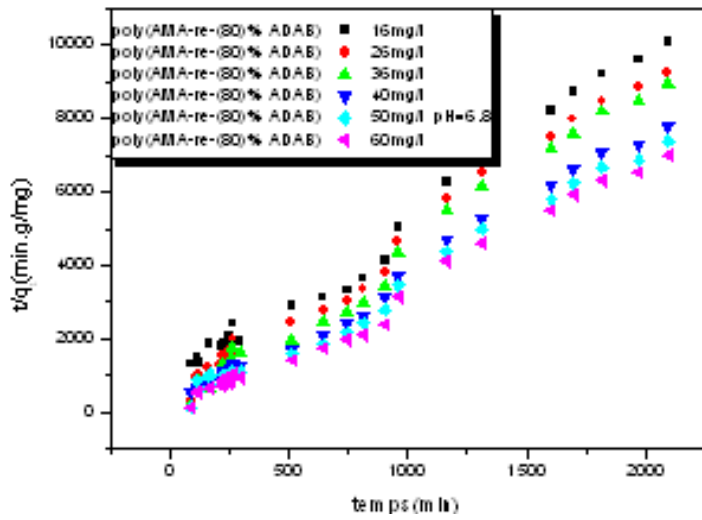
FigureAnnexe.66



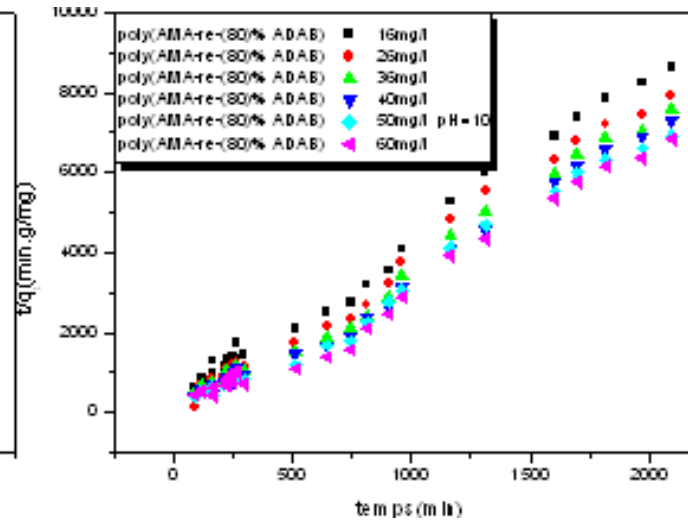
FigureAnnexe.67



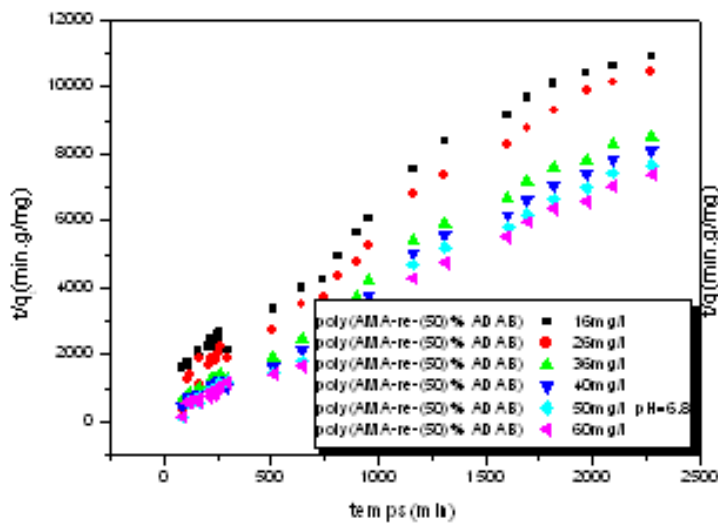
FigureAnnexe.68



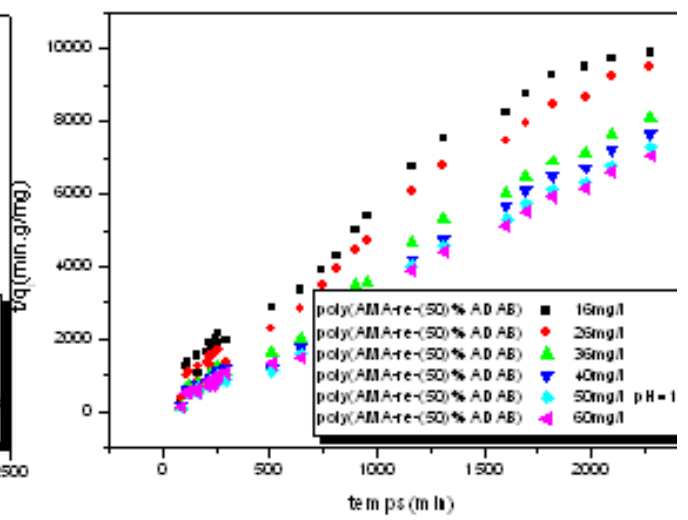
FigureAnnexe.69



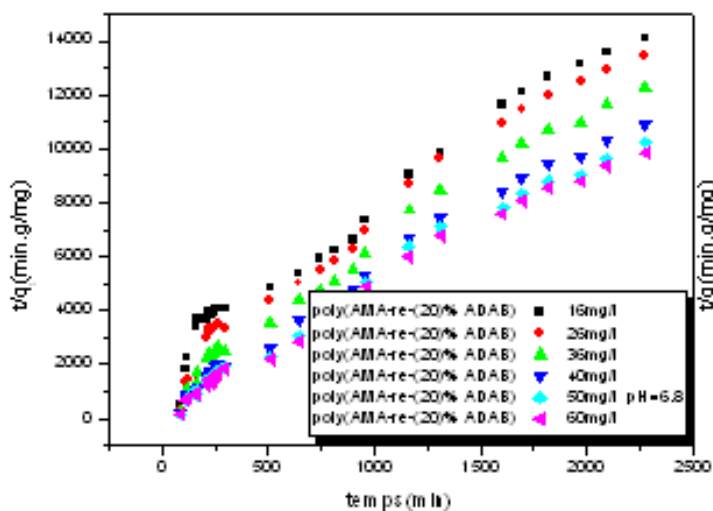
FigureAnnexe.70



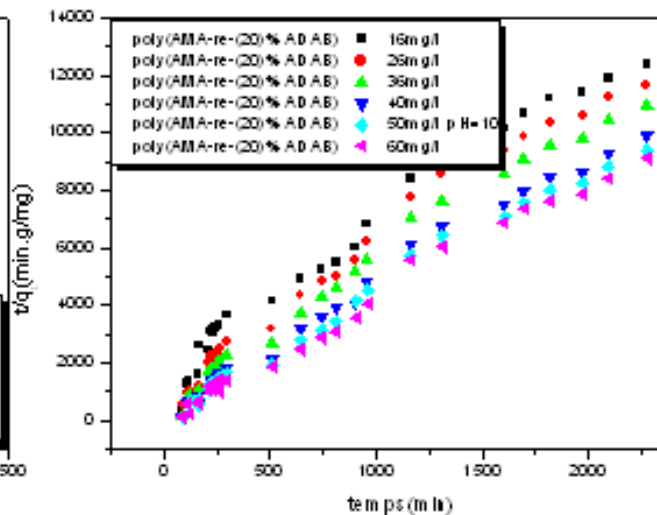
FigureAnnexe.71



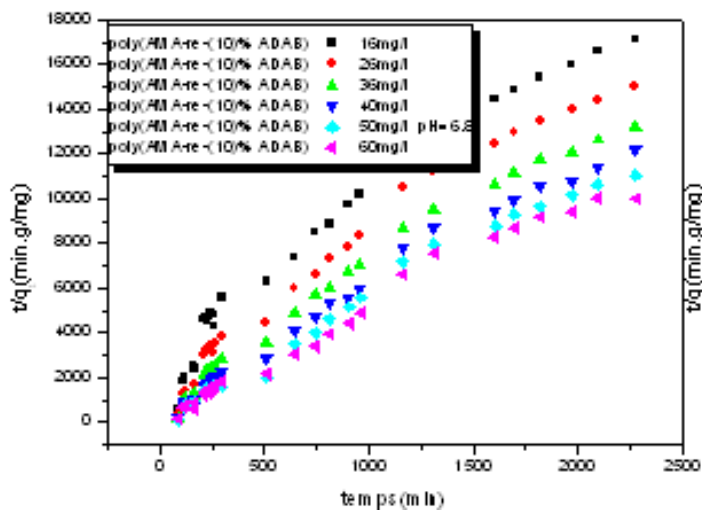
FigureAnnexe.72



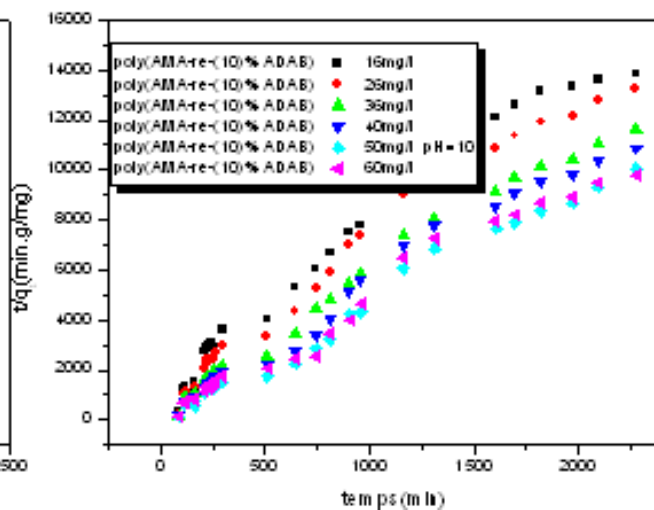
FigureAnnexe.73



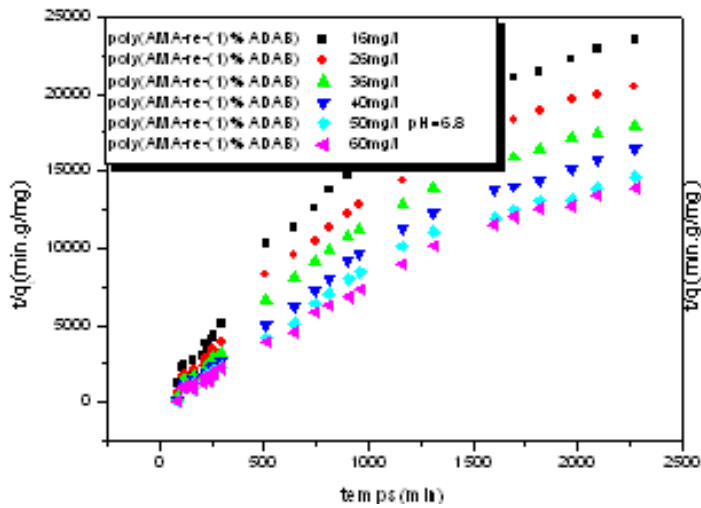
FigureAnnexe.74



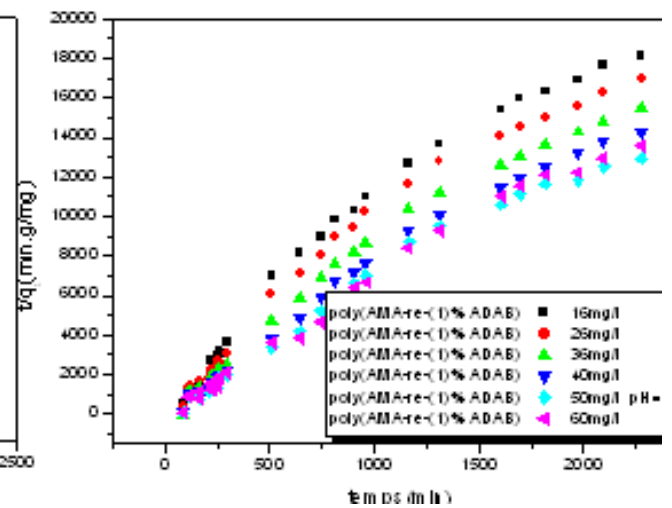
FigureAnnexe.75



FigureAnnexe.76



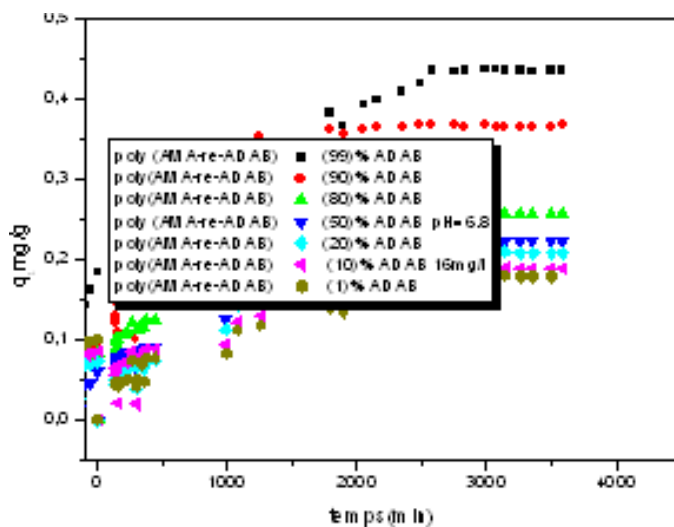
FigureAnnexe.77



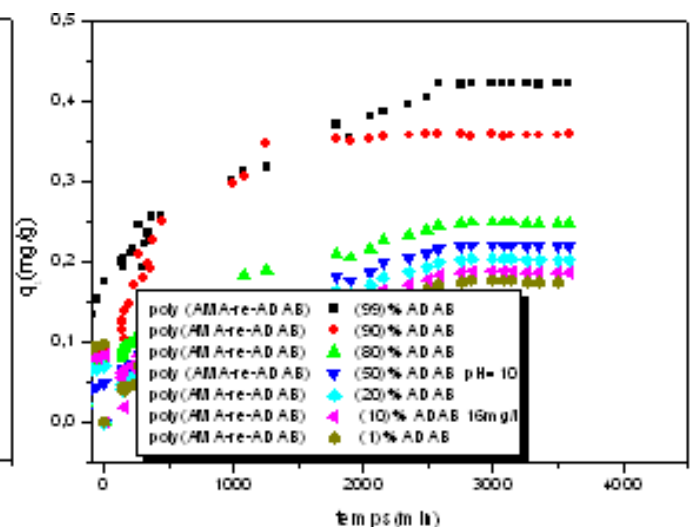
FigureAnnexe.78

Bleu de méthyle

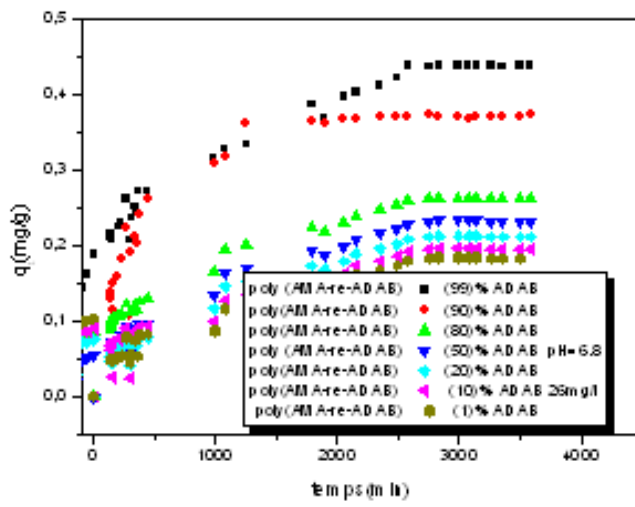
Courbes représentant les variations des capacités de sorption, du bleu de méthyle, en fonction du temps.



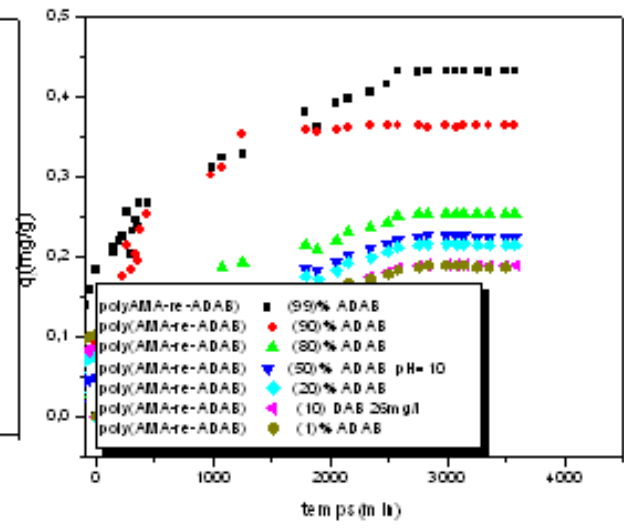
FigureAnnexe.79



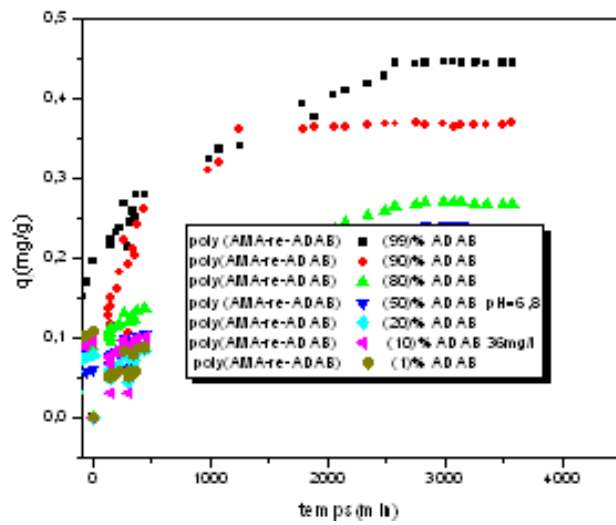
FigureAnnexe.80



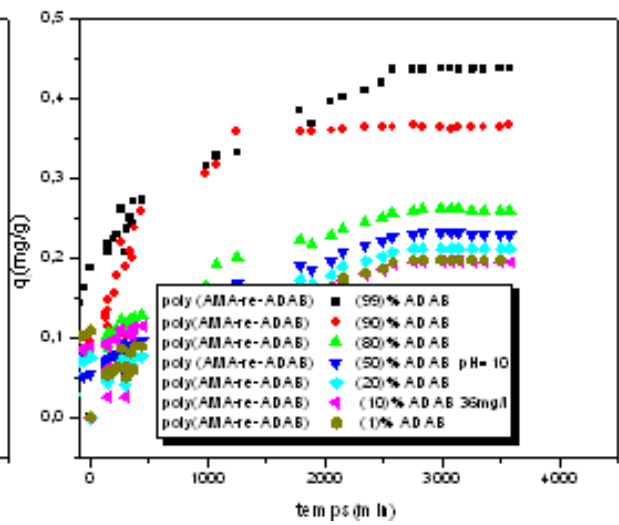
FigureAnnexe.81



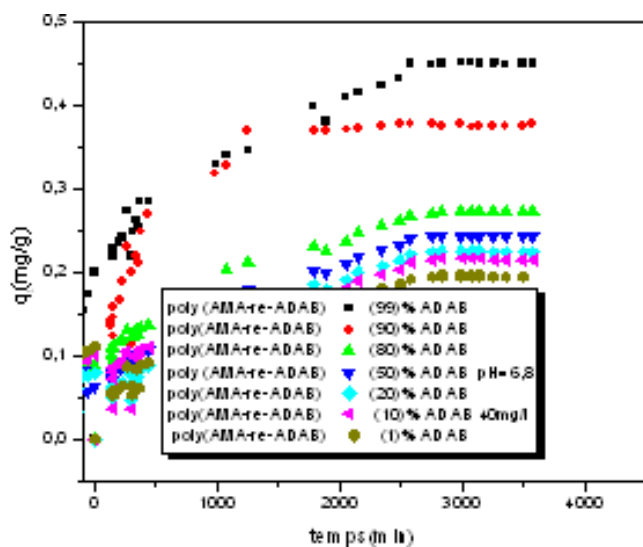
FigureAnnexe.82



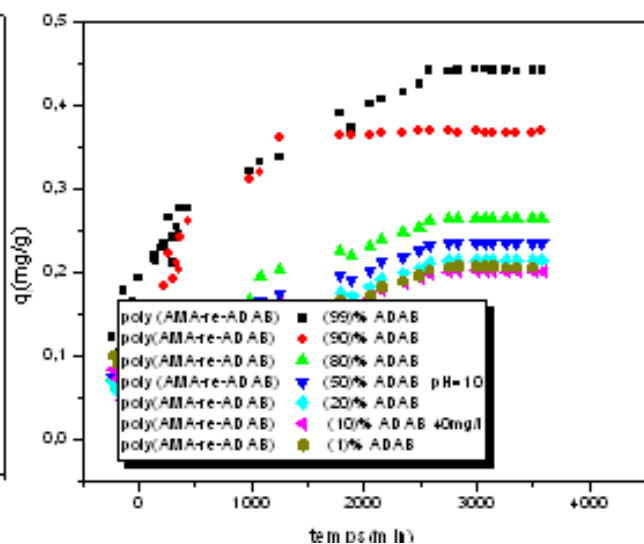
FigureAnnexe.83



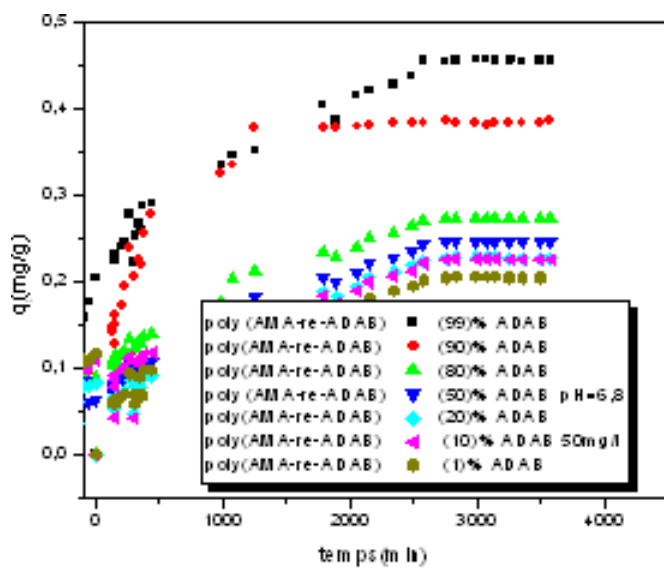
FigureAnnexe.84



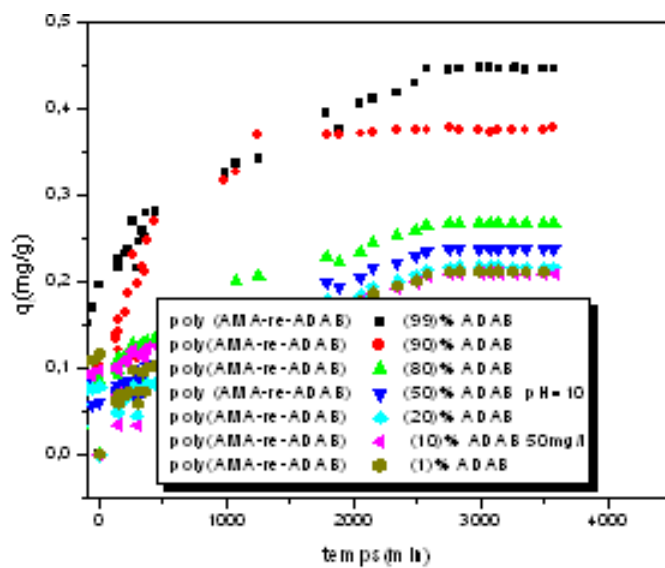
FigureAnnexe.85



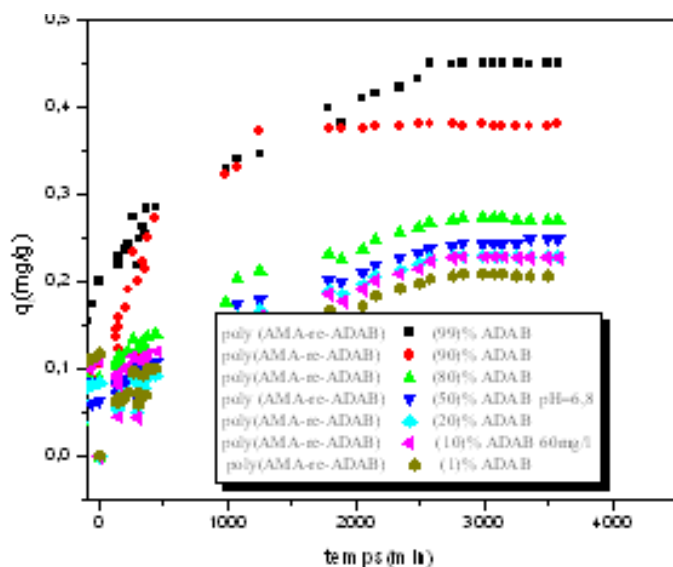
FigureAnnexe.86



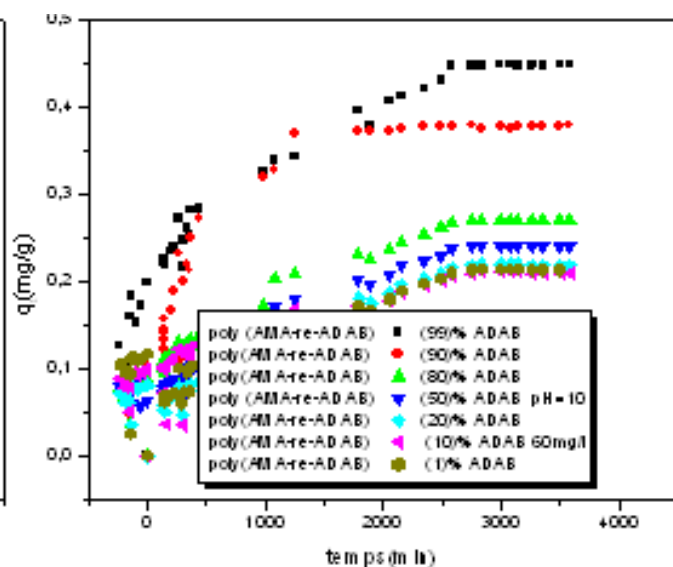
FigureAnnexe.87



FigureAnnexe.88

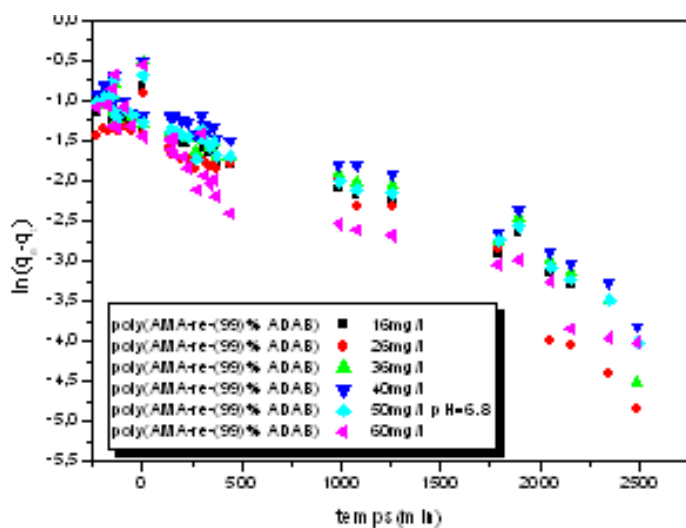


FigureAnnexe.89

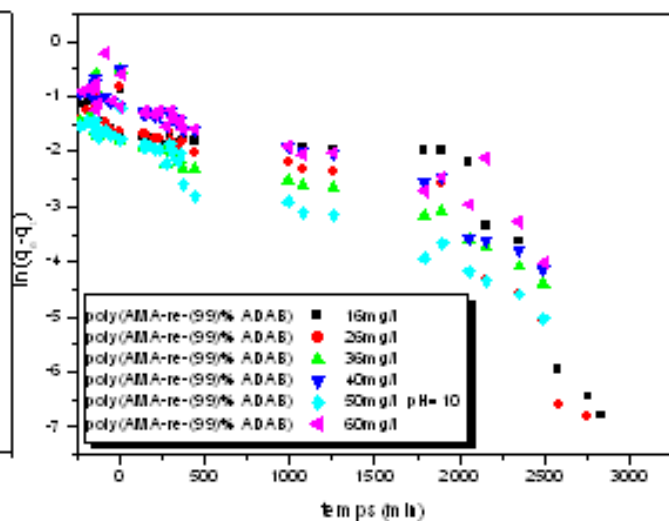


FigureAnnexe.90

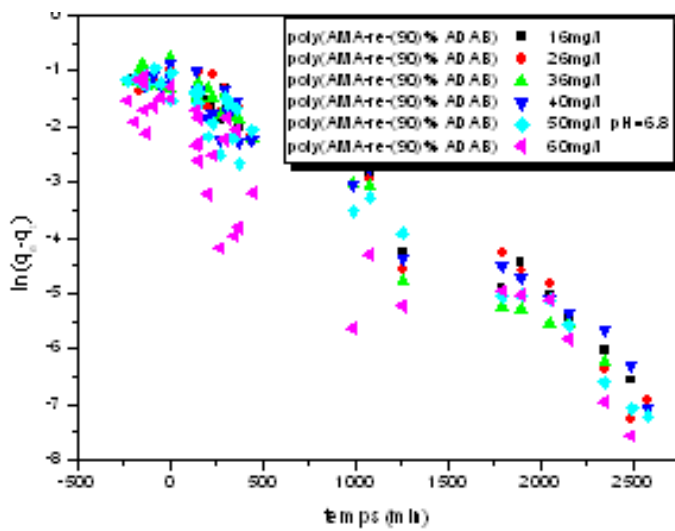
Courbes représentant la cinétique de pseudo ordre1 du bleu de méthyle.



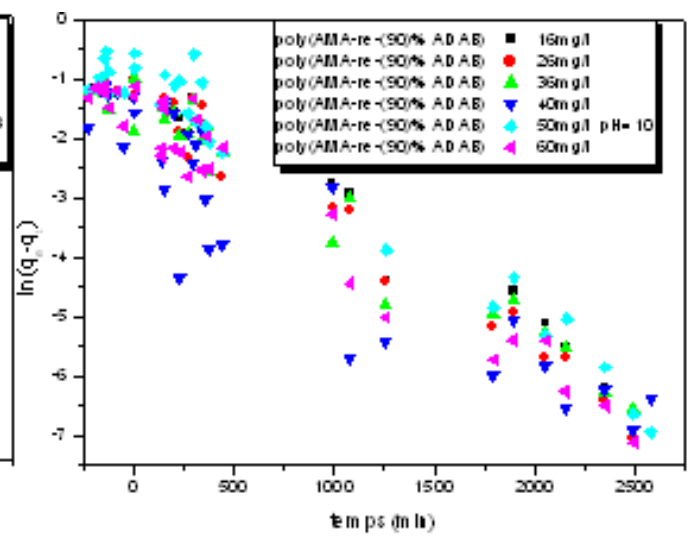
FigureAnnexe.91



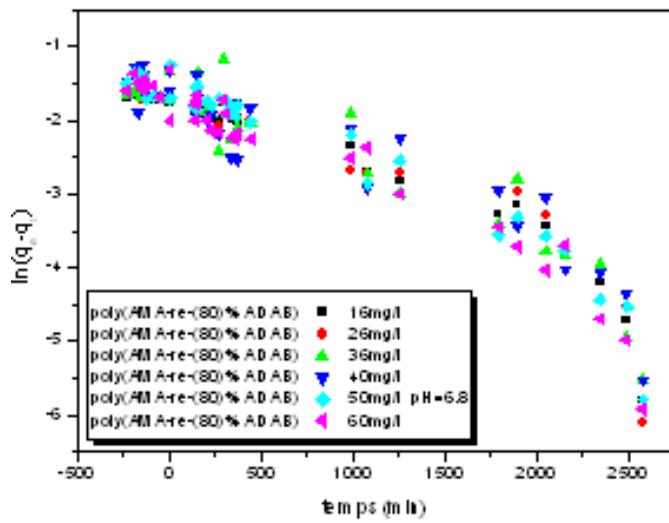
FigureAnnexe.92



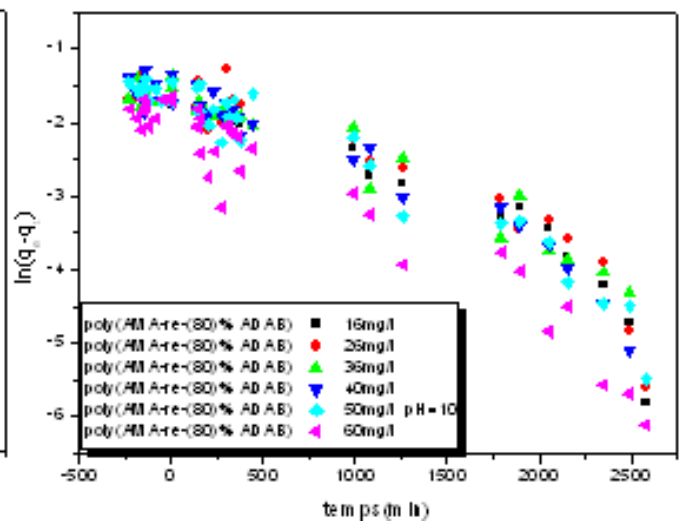
FigureAnnexe.93



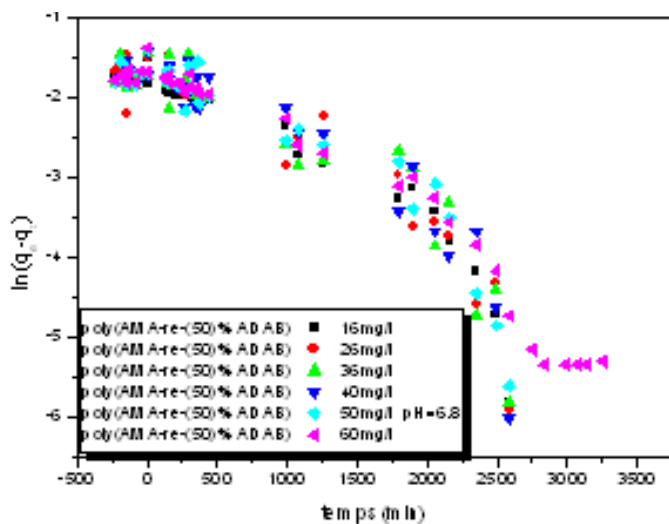
FigureAnnexe.94



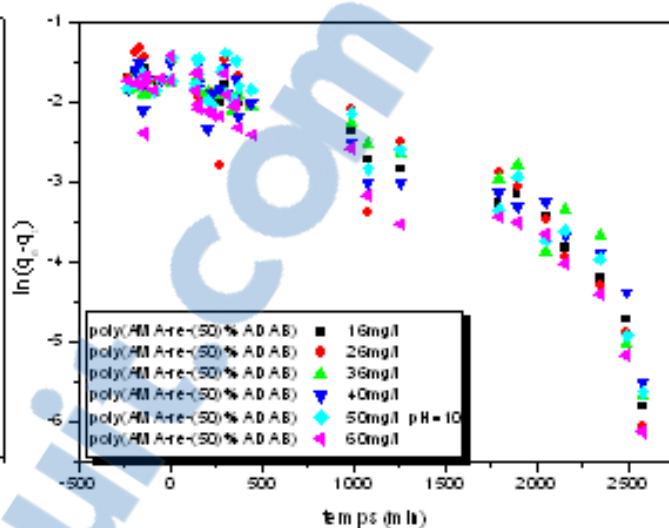
FigureAnnexe.95



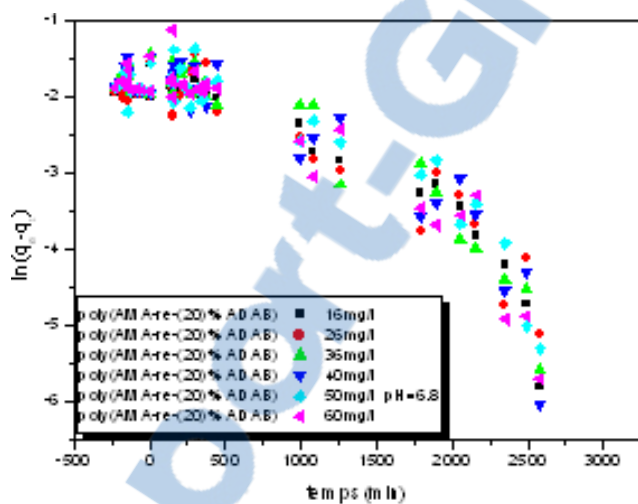
FigureAnnexe.96



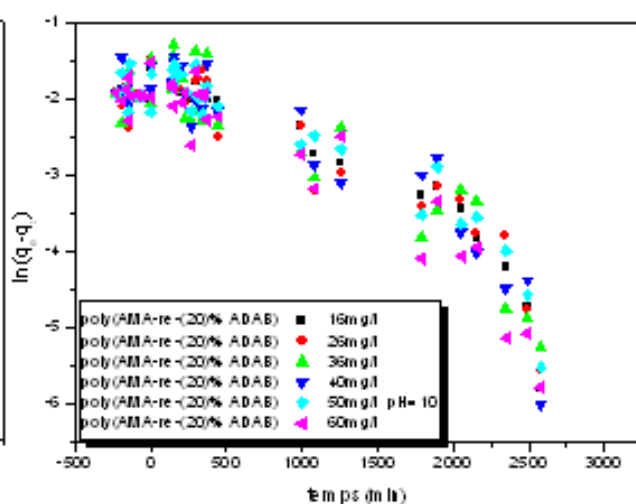
FigureAnnexe.97



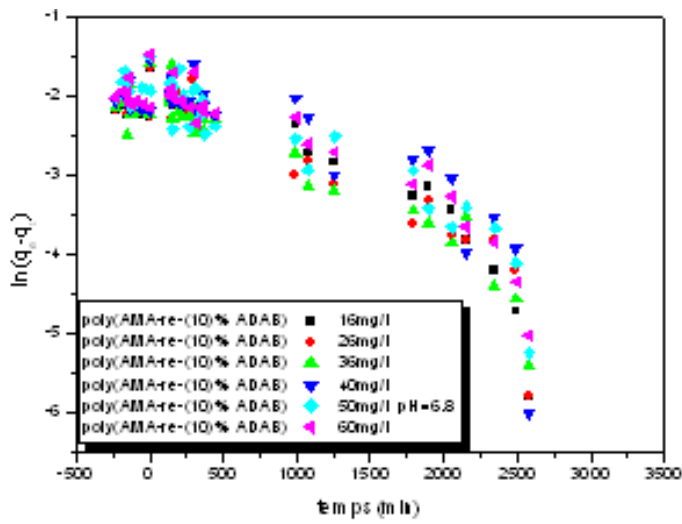
FigureAnnexe.98



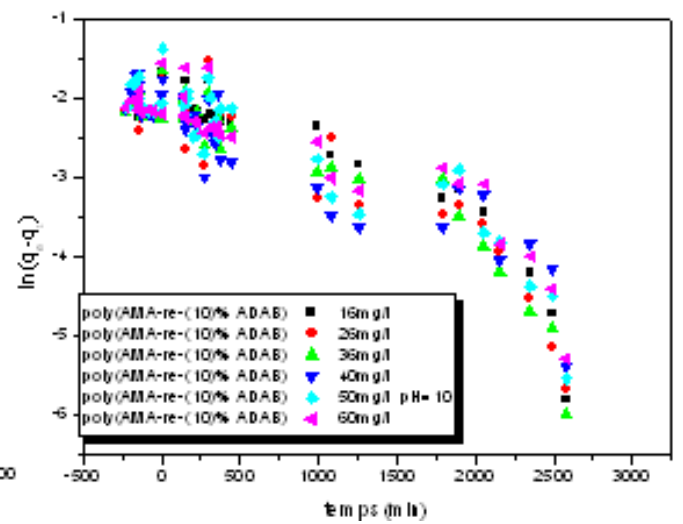
FigureAnnexe.99



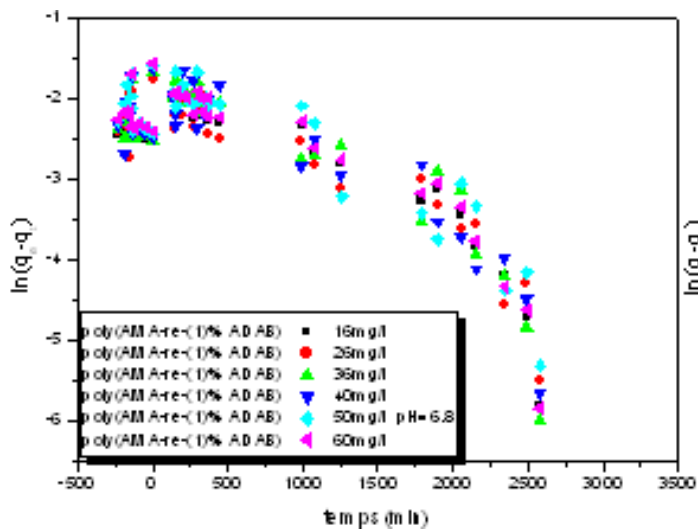
FigureAnnexe.100



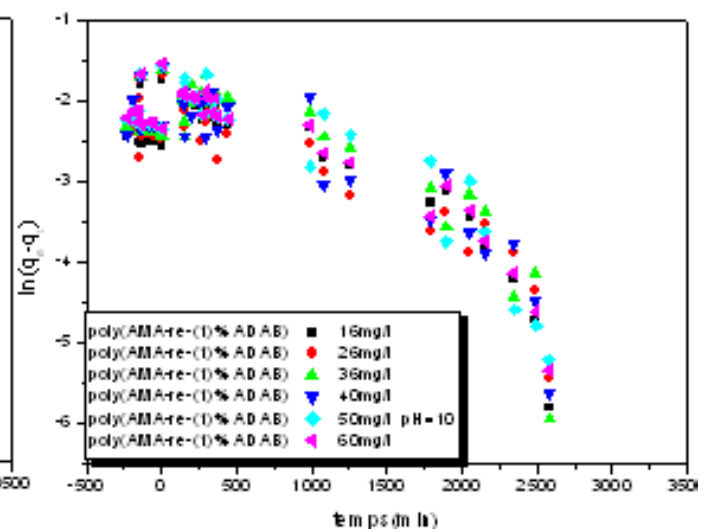
FigureAnnexe.101



FigureAnnexe.102

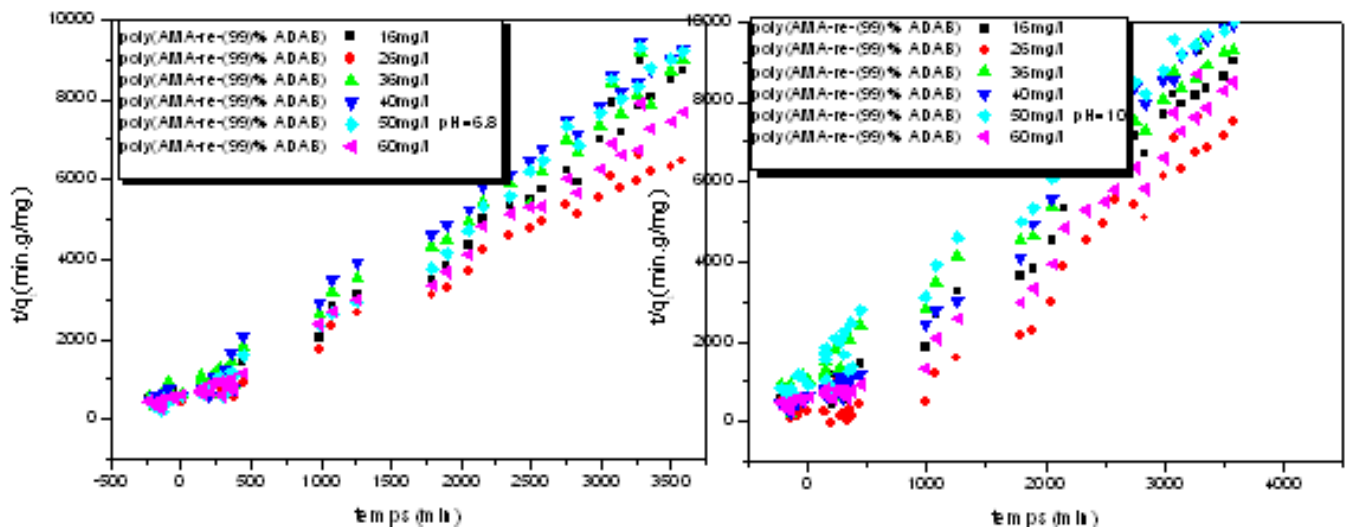


FigureAnnexe.103



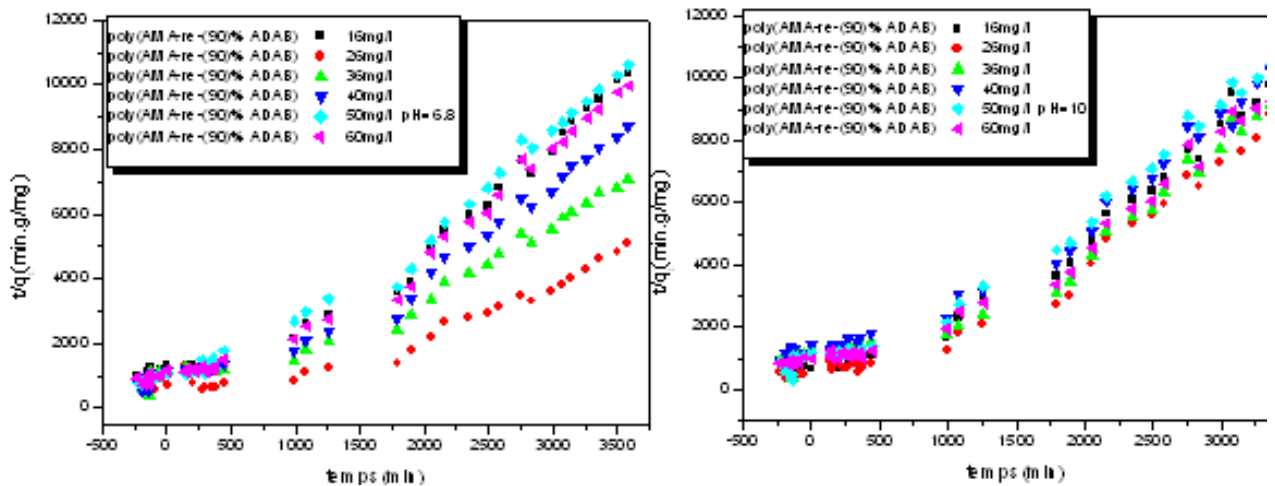
FigureAnnexe.104

Courbes représentant la cinétique de pseudo ordre2 du bleu de méthyle.



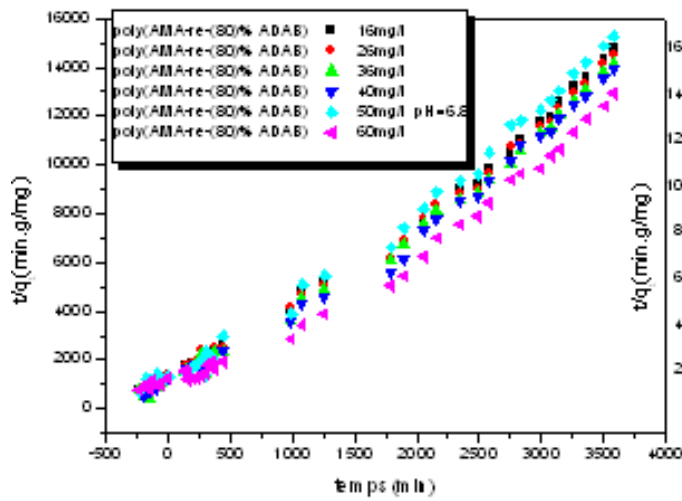
FigureAnnexe.105

FigureAnnexe.106

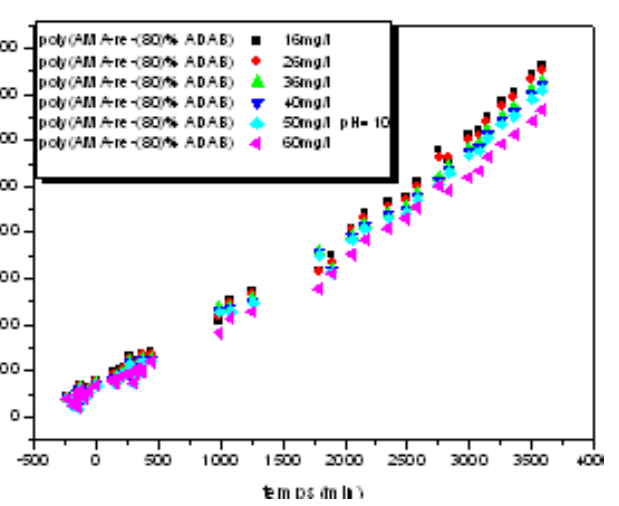


FigureAnnexe.107

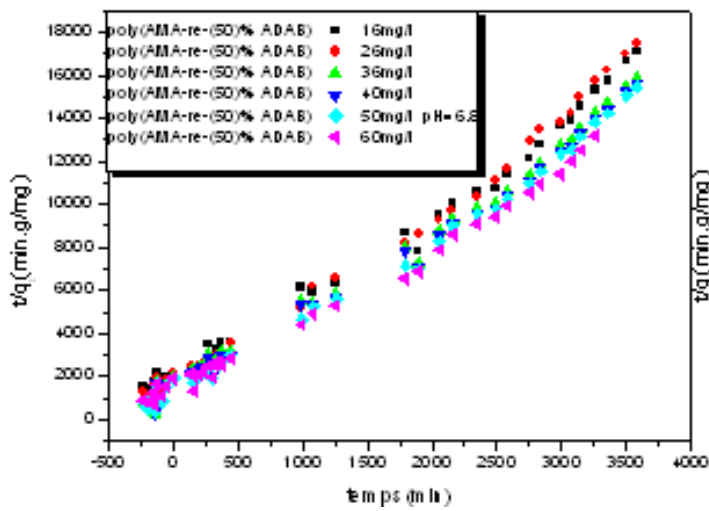
FigureAnnexe.108



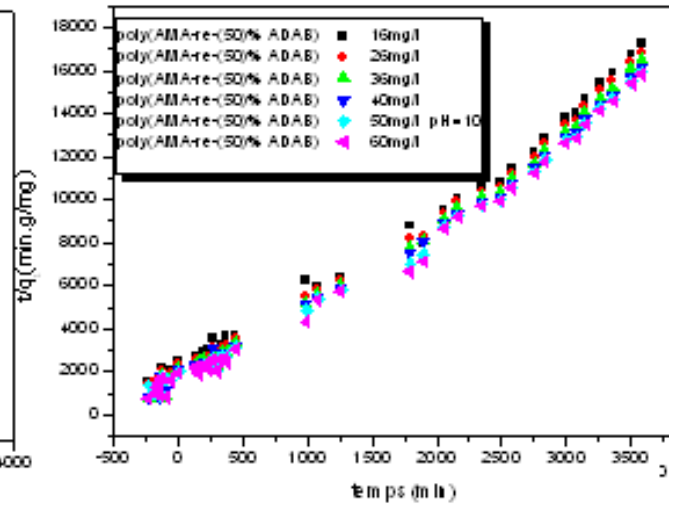
FigureAnnexe.109



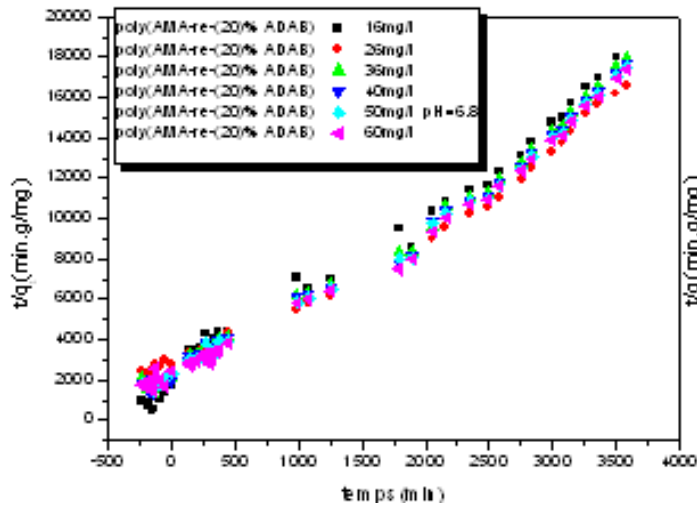
FigureAnnexe.110



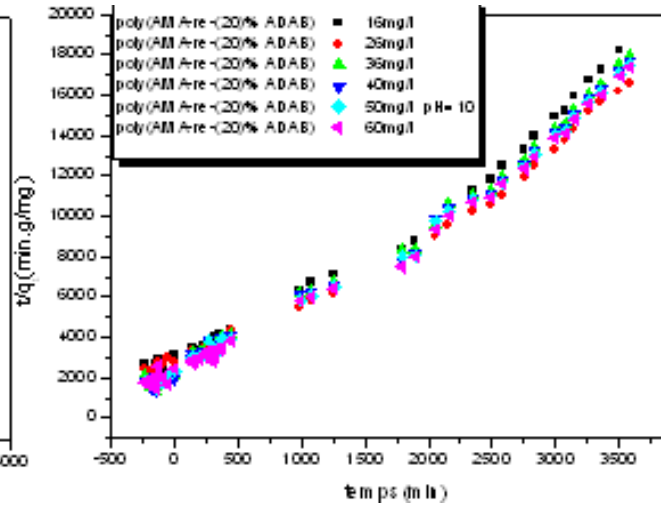
FigureAnnexe.111



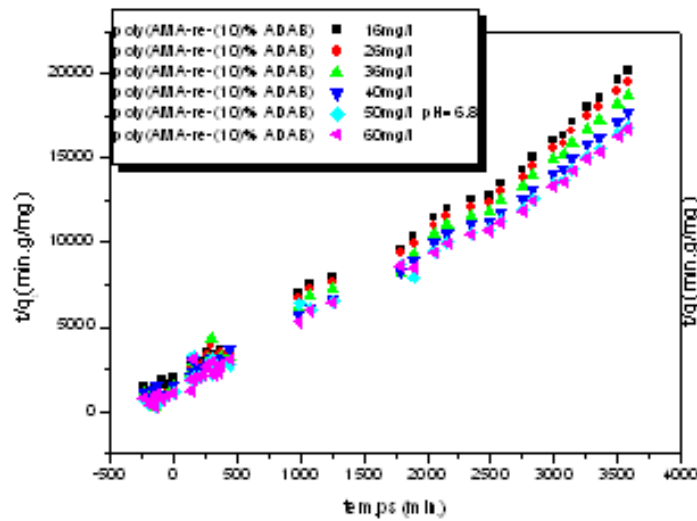
FigureAnnexe.112



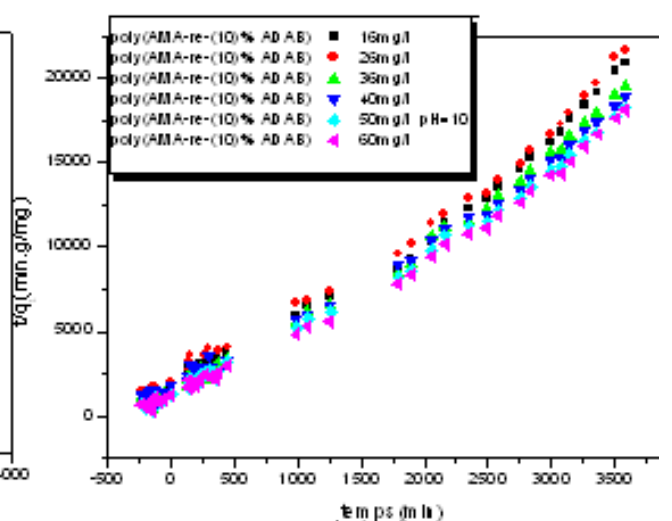
FigureAnnexe.113



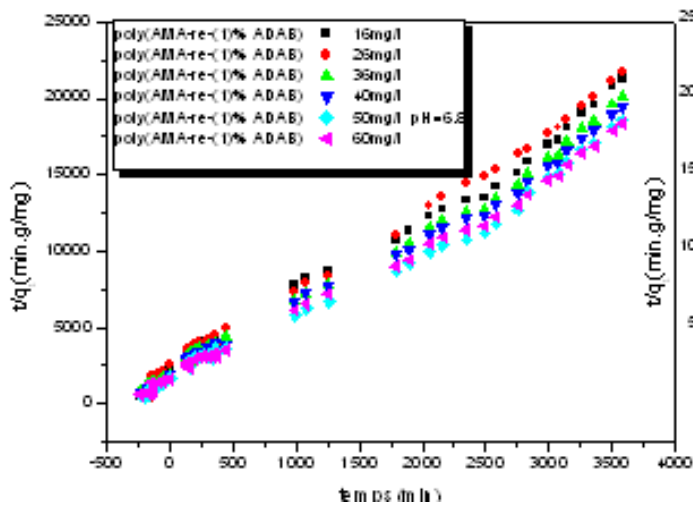
FigureAnnexe.114



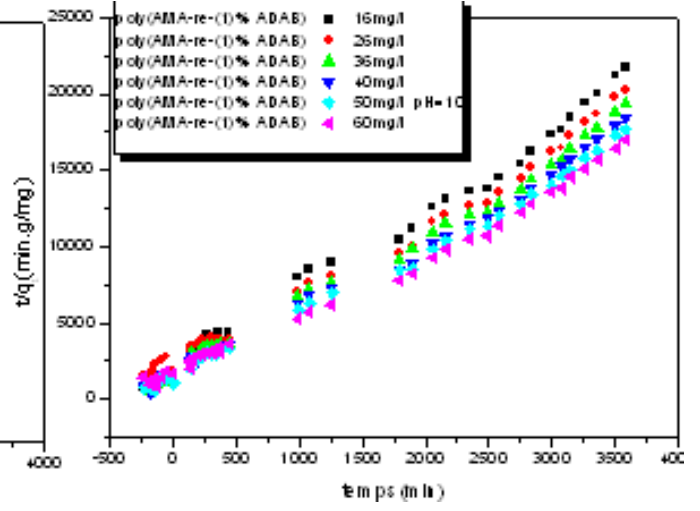
FigureAnnexe.115



FigureAnnexe.116



FigureAnnexe.117



FigureAnnexe.118