

**THESE**

présentée par

**Emmanuelle GAILLIEZ-DEGREMONT**

pour obtenir le titre de

**Docteur en CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire**



**POLYAMINES ADSORBEES SUR SILICE  
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE**

**APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX : ETUDE  
PRELIMINAIRE**

*Soutenance :* le 15 juillet 1996

*Membres du jury :*

**Rapporteurs :** M. H. HOMMEL, Professeur à l'ESPCI (Paris)  
M. D. MULLER, Professeur à Paris XIII

**Examineurs :** M<sup>me</sup> M. BACQUET, Maître de Conférences à l'EUJIL (USTL)  
M. X. COQUERET, Professeur à l'ENSCL (USTL)  
M. R. GUILLERMOT, Ingénieur à l'Ecole des Mines (Douai)  
M. J. LAUREYNS, Ingénieur CNRS au LASIR (USTL)  
M. H. MAILLOT, Professeur à l'EUJIL (USTL)  
M. M. MORCELLET, Professeur à l'IUT de Biologie Appliquée (USTL)

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL, Lille I) .*

*Je remercie Monsieur Claude LOUCHEUX, Professeur à l'USTL, et Monsieur Xavier COQUERET, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) et directeur du Laboratoire de m'avoir accueillie.*

*Je remercie plus particulièrement Monsieur Xavier COQUERET pour sa participation au jury.*

*Je remercie Monsieur Michel MORCELLET, Professeur à l'IUT de Biologie Appliquée (USTL) de m'avoir proposé un sujet de recherche très intéressant au sein de son équipe, et de m'avoir dirigée de façon efficace et avisée.*

*Je remercie Madame Maryse BACQUET, Maître de Conférences à l'Ecole Universitaire D'Ingénieurs de Lille (EUDIL) pour son encadrement pendant ces trois années. Son dynamisme, ses compétences et son optimisme ont contribué à la réussite de ce travail.*

*Je remercie Monsieur Jean-Yves DAUPHIN, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille, qui m'a initiée à la microscopie électronique à balayage avec beaucoup de compétence et de disponibilité.*

*Je tiens aussi à remercier l'équipe Mécanique et Matériaux du Laboratoire de Mécanique de l'Ecole Centrale de Lille pour la gentillesse de son accueil.*

*Je remercie Monsieur Jacky LAUREYNS, Ingénieur CNRS au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (LASIR, USTL), qui m'a guidée avec dynamisme, rigueur et efficacité dans l'étude des mes supports en microsonde Raman.*

*Je le remercie également de participer au jury.*

*Je remercie Monsieur Hubert HOMMEL, Professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la ville de Paris(ESPCI) qui m'a accueillie avec gentillesse au sein de son laboratoire et qui a dirigé avec efficacité les études en résonance paramagnétique électronique de mes supports.*

*Je le remercie également d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.*

*Je remercie Monsieur Daniel MULLER, Professeur à l'Institut Galilée de l'Université Paris XIII, de juger ce travail en tant que rapporteur.*

*Je remercie Monsieur René GUILLERMOT, Ingénieur responsable du département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai pour sa participation au jury.*

*En tant qu'Ingénieur EUDIL, je suis très honorée que Monsieur Henri MAILLOT, Professeur à l'EUDIL, participe au jury.*

*Merci également à l'ensemble du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour sa collaboration et sa bonne humeur.*

*Je tiens à remercier plus spécialement Madame Anne-Marie CAZE, Technicienne, pour sa collaboration technique et Madame Nadine EGELS, Agent Technique, pour son aide précieuse.*

*Merci également à Monsieur Jean SECQ, Technicien du Département Science des Matériaux de l'EUDIL, pour sa gentillesse et sa contribution, ainsi qu'à tous les laboratoires qui ont contribué à ce travail dont le Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Université de Rennes.*

# Sommaire

Abréviations & Glossaire.....	1
<b>Introduction Générale</b> .....	5
<i>1ère Partie :</i> .....	7
<i>Synthèse et caractérisation physico-chimique des supports silice / polyamine</i>	
<b>Introduction</b> .....	8
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b> .....	11
<b>1. La silice</b> .....	11
<b>1. 1. Présentation générale</b> .....	11
1. 1. 1. Les différents types de silice, la silice poreuse.....	11
1. 1. 2. Origine de la porosité : processus de fabrication.....	13
<b>1. 2. Structure et propriétés de la silice poreuse</b> .....	18
1. 2. 1. Structure en masse.....	18
1. 2. 2. Structure de la surface.....	19
1. 2. 3. La silice poreuse dans les solutions aqueuses.....	21
<b>1. 3. Les silices utilisées en chromatographie</b> .....	22
1. 3. 1. Brève présentation de la chromatographie.....	22
1. 3. 2. La silice poreuse comme phase stationnaire.....	22
1. 3. 3. Modifications des processus de fabrication de la silice poreuse.....	23
<b>1. 4. Caractéristiques du système poreux</b> .....	25
1. 4. 1. Les principaux paramètres du système poreux.....	25
1. 4. 2. Notion de structure fractale.....	26
1. 4. 3. Deux approches du système poreux dans la littérature.....	27
<b>2. L'adsorption de polymères</b> .....	29
<b>2. 1. Caractéristiques générales des polymères aux interfaces</b> .....	29
2. 1. 1. Notions de segment de polymère et de pelote statistique.....	29
2. 1. 2. La région à l'interface solide/liquide.....	30
2. 1. 3. La quantité adsorbée.....	31
2. 1. 4. Aspects structuraux et cinétiques de l'adsorption.....	32
<b>2. 2. Aspects théoriques de l'adsorption de polymères</b> .....	33
2. 2. 1. La fonction de partition.....	34
2. 2. 2. Théorie de J.M.H.M. Scheutjens et G.J. Fleer.....	35
2. 2. 3. Théorie de P.G. de Gennes.....	36
2. 2. 4. Résultats théoriques.....	38
<b>2. 3. Comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux</b> .....	41
2. 3. 1. La quantité adsorbée.....	41
2. 3. 2. La fraction liée.....	43
2. 3. 3. Structure et épaisseur de la couche adsorbée.....	44
2. 3. 4. Conclusion.....	46
<b>3. L'adsorption de polymères sur des gels de silice</b> .....	47
<b>3. 1. Modification des gels de silice</b> .....	47
3. 1. 1. Greffage chimique.....	47
3. 1. 2. Adsorption.....	48
<b>3. 2. Caractéristiques et utilisation des gels de silice modifiés</b> .....	48
3. 2. 1. L'interface silice/polymère.....	48
3. 2. 2. Quelques exemples d'utilisation.....	49
<b>4. Conclusion</b> .....	50
<b>5. Références bibliographiques</b> .....	51

<b>Chapitre 2 : Synthèse des supports silice / polyamine</b> .....	57
<b>1. Les gels de silice poreuse</b> .....	57
<b>1. 1. Choix des gels de silice</b> .....	57
1. 1. 1. Les gels de silice poreuse utilisés en CLHP.....	57
1. 1. 2. Les gels de silice poreuse de cette étude.....	57
<b>1. 2. Caractéristiques physico-chimiques</b> .....	58
1. 2. 1. Tableau des caractéristiques physiques commerciales.....	58
1. 2. 2. Impuretés dans les gels de silice.....	59
1. 2. 3. Dosage des silanols de surface.....	61
<b>2. Les polymères d'enrobage</b> .....	61
<b>2. 1. La poly(éthylènimine)</b> .....	61
2. 1. 1. Les méthodes de synthèse.....	62
2. 1. 2. Etude bibliographique en viscosimétrie capillaire.....	64
2. 1. 3. Présentation des PEI utilisées et étude en viscosimétrie.....	66
<b>2. 2. La poly(4-vinylpyridine)</b> .....	67
2. 2. 1. Synthèse de la P <sub>4</sub> VP.....	68
2. 2. 2. Caractérisation de la P <sub>4</sub> VP.....	68
<b>3. Les silices enrobées</b> .....	71
<b>3. 1. La technique de l'enrobage</b> .....	71
3. 1. 1. Résultats concernant les enrobages de PEI750 sur Si100-10.....	71
3. 1. 2. Mode opératoire de l'enrobage et quantité de polymère adsorbé.....	72
3. 1. 3. Caractéristiques des supports.....	73
<b>3. 2. Quaternisation des supports</b> .....	76
3. 2. 1. Mode opératoire.....	76
3. 2. 2. Caractéristiques des supports quaternisés.....	77
<b>4. Conclusion</b> .....	78
<b>5. Références bibliographiques</b> .....	79
<b>Chapitre 3 : Caractérisation de la texture poreuse des supports silice / polyamine</b> .....	81
<b>1. Surface spécifique, volume poreux, répartition des pores</b> .....	81
<b>1. 1. Présentation des techniques expérimentales</b> .....	81
1. 1. 1. Méthodes par adsorption et condensation capillaire.....	82
1. 1. 2. Méthode par porosimétrie à mercure.....	85
<b>1. 2. Résultats : silices et supports Nu100</b> .....	86
1. 2. 1. Evolution de la surface spécifique et du volume poreux.....	86
1. 2. 2. Les distributions des rayons poreux.....	88
1. 2. 3. Conclusion.....	91
<b>1. 3. Résultats : silices et supports Nu1000</b> .....	91
1. 3. 1. Evolution de la surface spécifique et du volume poreux.....	91
1. 3. 2. Evolution du volume poreux cumulé.....	92
1. 3. 3. Conclusion.....	95
<b>2. Etude en microscopie optique</b> .....	96
<b>2. 1. Présentation de la technique</b> .....	96
2. 1. 1. Appareillage.....	96
2. 1. 2. Analyse de la granulométrie.....	96
<b>2. 2. Résultats de l'analyse de la granulométrie</b> .....	97
2. 2. 1. Silices Nu100-50 et Nu1000-50.....	97
2. 2. 2. Silices Nu100-30 et Nu1000-30.....	97
2. 2. 3. Silice Nu1000-10.....	98
2. 2. 4. Conclusion.....	99

2. 3. Observations des silices et supports Nu1000 .....	99
2. 3. 1. Aspect général .....	99
2. 3. 2. Hétérogénéité de la texture poreuse.....	101
2. 3. 3. Histogrammes de répartition des "couleurs" .....	102
2. 4. Observations des silices et supports Nu100.....	103
2. 3. 1. Aspect général .....	103
2. 3. 2. Texture poreuse .....	103
3. Etude en microscopie électronique à balayage .....	105
3. 1. Présentation de la technique.....	105
3. 1. 1. Principe et appareillage.....	105
3. 1. 2. Préparation des échantillons .....	106
3. 2. Structure des silices et supports .....	107
3. 2. 1. Silices et supports Nu1000 .....	107
3. 2. 2. Silices et supports Nu100 .....	109
3. 2. 3. Remarques générales.....	111
4. Conclusion .....	112
5. Références bibliographiques.....	114
<b>Chapitre 4 : Etude de l'adsorption des polyamines sur silice .....</b>	<b>116</b>
1. Introduction : présentation des isothermes d'adsorption .....	116
2. Etude en spectroscopie infrarouge .....	118
2. 1. Présentation de la technique.....	118
2. 1. 1. Principe et appareillage.....	118
2. 1. 2. Mode opératoire .....	119
2. 2. Résultats .....	120
2. 2. 1. Silices vierges.....	120
2. 2. 2. Polymères et supports .....	122
2. 2. 3. Conclusion .....	123
3. Etude en micro-spectroscopie Raman .....	124
3. 1. Présentation de la technique.....	124
3. 1. 1. Principe de la diffusion Raman.....	124
3. 1. 2. Appareillage.....	125
3. 1. 3. Mode opératoire .....	126
3. 2. Résultats : silices vierges .....	127
3. 2. 1. Résultats bibliographiques .....	127
3. 2. 2. Remarques préliminaires.....	130
3. 2. 3. Etude des Nu100 et Nu1000-30 .....	131
3. 2. 4. Cas particulier des Nu1000-50 .....	133
3. 3. Résultats : supports à base de P <sub>4</sub> VP .....	136
3. 3. 1. Etude de la P <sub>4</sub> VP.....	137
3. 3. 2. Supports à base de P <sub>4</sub> VP .....	138
3. 3. 3. Influence de la quantité de P <sub>4</sub> VP adsorbée .....	141
3. 3. 4. Etude des supports dans l'eau .....	143
3. 4. Résultats : supports à base de PEI .....	145
3. 4. 1. Etude de la PEI .....	146
3. 4. 2. Supports à base de PEI .....	146
3. 4. 3. Influence de la quantité de PEI adsorbée .....	149
3. 5. Conclusion .....	150

<b>4. Etude en microanalyse X</b> .....	153
<b>4. 1. Présentation de la technique</b> .....	153
4. 1. 1. Principe et appareillage.....	153
4. 1. 2. Mode opératoire .....	154
<b>4. 2. Résultats</b> .....	155
4. 2. 1. Images X .....	155
4. 2. 2. Corrélations avec la texture poreuse.....	157
4. 2. 3. Exploitation des spectres.....	158
4. 2. 4. Conclusion.....	159
<b>5. Etude en analyse enthalpique différentielle</b> .....	161
<b>5. 1. Présentation de la technique</b> .....	161
5. 1. 1. Principe et appareillage.....	161
5. 1. 2. La température de transition vitreuse.....	162
5. 1. 3. Mode opératoire .....	162
<b>5. 2. Résultats</b> .....	162
5. 2. 1. La température de transition vitreuse des polymères .....	163
5. 2. 2. Cas des supports Nu100.....	163
5. 2. 3. Conclusion.....	165
<b>6. Conclusion</b> .....	166
<b>7. Références bibliographiques</b> .....	168
<b>Conclusion</b> .....	170
<b>2ème Partie :</b> .....	172
<b><i>Application des supports silice / polyamine au traitement des eaux : Etude préliminaire</i></b>	
<b><i>Introduction</i></b> .....	173
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique du traitement des eaux</b> .....	176
<b>1. Brève étude de l'eau</b> .....	176
<b>1. 1. Le cycle de l'eau</b> .....	176
1. 1. 1. Origine des substances présentes dans l'eau .....	177
1. 1. 2. Les différents types d'eaux à traiter.....	177
<b>1. 2. Les principaux traitements des eaux</b> .....	179
1. 2. 1. L'élimination des substances non dissoutes .....	179
1. 2. 2. L'élimination des substances dissoutes .....	179
<b>2. L'adsorption comme traitement des eaux</b> .....	180
<b>2. 1. Principe et évaluation de la capacité d'adsorption</b> .....	180
2. 1. 1. Principe.....	180
2. 1. 2. Caractéristiques des adsorbants .....	180
2. 1. 3. Cinétique d'adsorption.....	181
2. 1. 4. Evaluation de la capacité d'adsorption .....	181
<b>2. 2. Les principaux adsorbants</b> .....	184
2. 2. 1. Le charbon actif .....	184
2. 2. 2. Les adsorbants minéraux .....	184
2. 2. 3. Les adsorbants organiques.....	185
<b>3. Les métaux lourds et les substances organiques dissous dans les eaux</b> .....	186
<b>3. 1. Le plomb</b> .....	186
3. 1. 1. Origine.....	186
3. 1. 2. Propriétés.....	187
3. 1. 3. Toxicité et normes en vigueur .....	187

3. 2. Le mercure .....	188
3. 2. 1. Origine.....	188
3. 2. 2. Propriétés.....	189
3. 2. 3. Toxicité et normes en vigueur .....	190
3. 3. Le pentachlorophénol .....	191
3. 3. 1. Propriétés.....	191
3. 3. 2. Origine.....	191
3. 3. 3. Toxicité et normes en vigueur .....	192
3. 4. Quelques références bibliographiques.....	192
3. 4. 1. Elimination du plomb et du mercure .....	193
3. 4. 2. Propriétés de complexation des polyamines vis à vis des métaux.....	193
3. 4. 3. Elimination des phénols .....	195
4. Conclusion.....	195
5. Références bibliographiques.....	196
<b>Chapitre 2 : Résultats de l'étude préliminaire : Elimination du plomb, du mercure et du pentachlorophénol de l'eau .....</b>	<b>199</b>
<b>1. Elimination du plomb et du mercure .....</b>	<b>199</b>
<b>1. 1. Présentation des essais .....</b>	<b>199</b>
1. 1. 1. Principe et mode opératoire.....	199
1. 1. 2. Techniques de dosage du plomb et du mercure.....	201
1. 1. 3. Choix des supports utilisés .....	204
<b>1. 2. Cinétiques d'adsorption.....</b>	<b>205</b>
1. 2. 1. Cas du plomb .....	206
1. 2. 2. Cas du mercure .....	207
1. 2. 3. Discussion.....	208
<b>1. 3. Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>211</b>
1. 3. 1. Cas du plomb .....	211
1. 3. 2. Cas du mercure .....	213
1. 3. 3. Discussion.....	215
<b>1. 4. Régénération/recyclage.....</b>	<b>217</b>
1. 4. 1. Mode opératoire .....	217
1. 4. 2. Résultats .....	218
1. 4. 3. Evolution des caractéristiques du support Nu100-30/PEI5% .....	219
1. 4. 4. Discussion.....	220
<b>2. Elimination du pentachlorophénol.....</b>	<b>221</b>
<b>2. 1. Présentation des essais .....</b>	<b>221</b>
2. 1. 1. Principe et mode opératoire.....	221
2. 1. 2. Technique de dosage des PCP .....	222
2. 1. 3. Choix des supports utilisés .....	222
<b>2. 2. Cinétiques d'adsorption.....</b>	<b>223</b>
2. 2. 1. Résultats : supports à base de PEI.....	224
2. 2. 2. Résultats : supports à base de P <sub>4</sub> VP.....	225
2. 2. 3. Discussion.....	225
<b>3. Références bibliographiques.....</b>	<b>227</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>228</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>232</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>235</b>

## Abréviations

<b>AED :</b>	Analyse Enthalpique Différentielle
<b>CLHP :</b>	Chromatographie Liquide Haute Performance
<b>IR :</b>	InfraRouge
<b>IRTF :</b>	InfraRouge à Transformée de Fourier
<b>MEB :</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MET :</b>	Microscopie Electronique à Transmission
<b>PCP:</b>	PentaChloroPhénol
<b>PEI :</b>	Poly(EthylenImine)
<b>PEI-B :</b>	PEI Branchée
<b>PEI-L :</b>	PEI Linéaire
<b>PEI750 :</b>	PEI commerciale (Aldrich) de masse moléculaire moyenne 750000g/mol
<b>PEI1M :</b>	PEI commerciale (Fluka) de masse moléculaire moyenne 600000-1000000g/mol
<b>PVP :</b>	Poly(VinylPyrrolidone)
<b>P<sub>2</sub>VP :</b>	Poly(2-VinylPyridine)
<b>P<sub>4</sub>VP :</b>	Poly(4-VinylPyridine)
<b>4VP :</b>	4-VinylPyridine
<b>P<sub>4</sub>VPA :</b>	P <sub>4</sub> VP de masse moléculaire moyenne en poids 64000g/mol
<b>P<sub>4</sub>VPM :</b>	P <sub>4</sub> VP de masse moléculaire moyenne en poids 165000g/mol
<b>RMN :</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>RPE :</b>	Résonance Paramagnétique Electronique
<b>TEOS :</b>	TétraEthOxySilane

## Glossaire

### *1<sup>ère</sup> Partie :*

<b>A (mg/m<sup>2</sup>) :</b>	quantité de polymère adsorbé en mg par m <sup>2</sup> de support (substrat)
<b>c(z) (g/ml) :</b>	concentration de (segments de) polymère dans une solution polymère/solvant, à une distance z de l'interface
<b>c<sup>c</sup> (g/ml) :</b>	concentration moyenne de (segments de) polymère au coeur d'une solution polymère/solvant
<b>c<sup>c</sup><sub>éq</sub> (g/ml) :</b>	concentration moyenne de (segments de) polymère à l'équilibre au coeur d'une solution polymère/solvant

<b><math>c^l(z)</math> (g/ml) :</b>	concentration de (segments de) polymère dans une solution polymère/solvant, concerne uniquement les segments appartenant à des molécules libres, sans contact avec la surface, à une distance $z$ de l'interface
<b><math>\chi</math> (sans dim.) :</b>	paramètre de Flory-Huggins, caractéristique des interactions polymère/solvant
<b><math>\chi_s</math> (sans dim.) :</b>	paramètre d'adsorption différentielle, caractéristique des interactions polymère/surface
<b><math>d</math> (<math>\mu\text{m}</math>) :</b>	diamètre moyen d'une bille de silice
<b><math>D_p</math> (<math>\text{\AA}</math>) :</b>	diamètre moyen des pores
<b><math>\delta_{\text{ell}}</math> (nm ou <math>\text{\AA}</math>) :</b>	épaisseur déterminée par ellipsométrie de la couche de polymère adsorbé
<b><math>\delta_h</math> (nm ou <math>\text{\AA}</math>) :</b>	épaisseur hydrodynamique de la couche de polymère adsorbé
<b><math>\delta_m</math> (nm ou <math>\text{\AA}</math>) :</b>	épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé
<b><math>\Gamma</math> (mg/g) :</b>	quantité de (segments de) polymère adsorbé par gramme de substrat (support), $\Gamma = \Gamma^{\text{ex}}$ ou $\Gamma = \Gamma^{\text{a}} = \Gamma^{\text{ex}} + \Gamma^{\text{d}}$ , parfois en $\text{mg/m}^2$
<b><math>\Gamma^{\text{d}}</math> (mg/g) :</b>	quantité de segments de polymère sans contact avec la surface, mais à proximité
<b><math>\Gamma^{\text{ex}}</math> (mg/g) :</b>	quantité de segments de polymère adsorbé en excès par rapport à $c^b$
<b><math>\Gamma^{\text{tr}}</math> (mg/g) :</b>	quantité de segments de polymère adsorbé sous forme de trains
<b><math>\Gamma_Q</math> (mg/g) :</b>	quantité de polymère adsorbé après quaternisation du polymère
<b><math>h</math> (<math>\text{\AA}</math>) :</b>	épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé, estimée par Analyse Élémentaire
<b><math>\eta_R</math> (g/ml) :</b>	viscosité réduite, $\eta_R = \eta_{\text{spé}}/c$ , $\eta_{\text{spé}}$ : viscosité spécifique
<b><math>[\eta]</math> (g/ml) :</b>	viscosité intrinsèque
<b><math>\phi(z)</math> (sans dim.) :</b>	fraction volumique de (segments de) polymère dans une solution polymère/solvant à une distance $z$ de l'interface
<b><math>\phi^c</math> (sans dim.) :</b>	fraction volumique de (segments de) polymère au coeur d'une solution polymère/solvant
<b><math>\phi^c_{\text{éq}}</math> (sans dim.) :</b>	fraction volumique de (segments de) polymère au coeur d'une solution polymère/solvant, à l'équilibre
<b><math>\overline{M}</math> (g/mol) :</b>	masse moléculaire moyenne d'un polymère, donnée par le fournisseur ou déterminée par viscosimétrie capillaire
<b><math>\overline{M}_P</math> (g/mol) :</b>	masse moléculaire moyenne en poids d'un polymère
<b><math>\mu</math> (mol/l) :</b>	force ionique d'une solution aqueuse (généralement concentration en sel)
<b><math>n</math> :</b>	nombre de silanols par $\text{nm}^2$ , à la surface d'un gel de silice
<b><math>p</math> (sans dim.) :</b>	fraction liée, $p = \frac{\Gamma^{\text{tr}}}{\Gamma}$
<b><math>p^{\text{cal}}</math> (sans dim.) :</b>	fraction liée déterminée par microcalorimétrie
<b><math>p^{\text{IR}}</math> (sans dim.) :</b>	fraction liée déterminée par spectroscopie InfraRouge
<b><math>p^{\text{RMN}}</math> (sans dim.) :</b>	fraction liée déterminée par RMN
<b><math>p^{\text{RPE}}</math> (sans dim.) :</b>	fraction liée déterminée par RPE

---

$\theta$ (sans dim.) :	recouvrement théorique de la surface
$r$ :	nombre de segments de polymère constituant la chaîne (longueur de la chaîne)
$R$ (%) :	rappart utilisé en microsonde électronique : aire du pic de l'iode/aire du pic du silicium
$R_p$ (Å ou nm) :	rayon moyen des pores
$S_{spé}$ (m <sup>2</sup> /g) :	surface spécifique
$T_V$ (°C ou K) :	température de transition vitreuse
$V_p$ (ml/g) :	volume poreux

## 2<sup>ème</sup> Partie :

$b$ (ml/μg) :	coefficient d'adsorption (isotherme de Langmuir)
$C_0$ (μg/ml) :	concentration initiale de l'adsorbat, pour un système adsorbant/adsorbat/solvant
$C_e$ (μg/ml) :	concentration à l'équilibre de l'adsorbat, pour un système adsorbant/adsorbat/solvant
$K_F$ ( $\frac{mg}{g} \cdot (\frac{\mu g}{ml})^n$ ) :	constante de Freundlich, caractéristique de la capacité d'adsorption relative de l'adsorbant
$K_L$ (ml/mg) :	constante d'équilibre de Langmuir
$1/n$ :	constante indiquant l'intensité de la réaction d'adsorption (isotherme de Freundlich)
$q_0$ (mg/g) :	quantité initiale d'adsorbat dans la solution par gramme d'adsorbant, pour un système adsorbant (silice enrobée de polymère dans notre cas)/adsorbat/solvant
$q_e, q_e^*$ (mg/g) :	quantité d'adsorbat adsorbé par gramme d'adsorbant, par gramme de polymère pour un système adsorbant (silice enrobée de polymère dans notre cas)/adsorbat/solvant
$Q_0, Q_0^*$ (mg/g) :	capacité d'adsorption à saturation de l'adsorbant, exprimée en mg d'adsorbat par gramme d'adsorbant, par gramme de polymère pour un système adsorbant (silice enrobée de polymère dans notre cas)/adsorbat/solvant
$Q_{0M}^*$ (mol./mol.) :	capacité d'adsorption à saturation de l'adsorbant, exprimée en mole d'adsorbat par mole de motif polymère, pour un système adsorbant (silice enrobée de polymère dans notre cas)/adsorbat/solvant
$Q_{0L}, Q_{0L}^*$ (mg/g) :	capacité d'adsorption à saturation de l'adsorbant, exprimée en mg par gramme d'adsorbant, par gramme de polymère pour un système adsorbant (silice enrobée de polymère dans notre cas)/adsorbat/solvant (isotherme de Langmuir)

# **Introduction Générale**

---

## Introduction Générale

La chromatographie liquide est une technique d'analyse chimique très répandue et de plus en plus développée.

Les particules (billes) de silice poreuse, enrobées de polymère, constituent une des catégories de phases stationnaires parmi toutes celles utilisées en chromatographie liquide.

Notre étude "**Polyamines adsorbées sur silice. Synthèse et caractérisation physico-chimique. Application au traitement des eaux : Etude préliminaire**", concerne ce type de phase stationnaire.

La première partie "**Synthèse et caractérisation**", se situe en amont des thèmes de recherche habituels de l'équipe au sein de laquelle s'est déroulé ce travail.

Les thèmes de l'équipe sont orientés vers la synthèse de nouvelles phases stationnaires à base de polyamines.

Le premier but de ces synthèses est l'application de ces supports en Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) en vue de l'amélioration de la séparation et de la purification de composés.

Mais il apparaît que la caractérisation physico-chimique est essentielle pour la bonne compréhension et l'amélioration de ces supports.

Notre *premier objectif* a donc été d'acquérir une bonne connaissance de ces phases ou supports silice/polyamine, par une caractérisation physico-chimique approfondie : comprendre comment se répartit le polymère à la surface des billes, accéder à une bonne connaissance de l'interface polymère/silice ...

Cette étude pourra servir à l'interprétation des résultats obtenus par l'équipe en CLHP.

La deuxième partie "**Application au traitement des eaux**", est la charnière entre les thèmes de recherche habituels de l'équipe et ceux vers lesquels elle s'oriente progressivement depuis quelques années : les problèmes liés à l'environnement et plus précisément le traitement des eaux.

Nous avons donc appliqué nos supports à l'élimination de différents polluants de l'eau. En effet nos supports allient performance mécanique (résistance de la silice) et fonctionnalité modulable (variation de la nature chimique du polymère) .

En fonction des résultats obtenus, nos supports pourront (ou non) rejoindre les nouveaux systèmes que l'équipe cherche à mettre au point pour la dépollution des eaux.

Notre *deuxième objectif* a donc été de réaliser les tous premiers essais permettant d'évaluer les capacités de nos supports à être utilisés comme systèmes adsorbants pour le traitement de l'eau.

Nous n'avons pas cherché à mettre en évidence les mécanismes d'adsorption entre les polluants et nos supports. Mais nous espérons profiter des résultats de la première partie pour expliquer les résultats obtenus et optimiser l'efficacité de nos supports.

Ce travail s'articule donc en deux grandes parties :

- La 1<sup>ère</sup> Partie présente la **“Synthèse et caractérisation physico-chimique des supports silice / polyamine”**.
- La 2<sup>ème</sup> Partie concerne l’**“Application des supports silice / polyamine au traitement des eaux”**.

Ces deux parties débutent par une étude bibliographique puis exposent les différents résultats obtenus.

**1<sup>ère</sup> Partie**

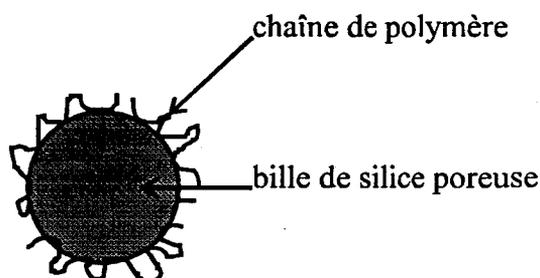
**Synthèse et caractérisation physico-chimique  
des supports silice / polyamine**

## Introduction

Les particules (billes) de silice poreuse possèdent toutes les qualités requises pour être utilisées comme phases stationnaires en Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) : les billes présentent une bonne stabilité mécanique, elles sont disponibles sous diverses granulométries et porosités ...

La surface de ces billes est recouverte de silanols ( $\text{SiOH}$ ) . Ces silanols peuvent être responsables d'interactions non spécifiques et gêner la purification et la séparation des molécules lors des applications CLHP.

Une des méthodes qui permet de masquer les silanols de surface consiste à enrober les billes par un polymère, comme le schématise la figure I.



*Figure I : schématisation de l'enrobage d'une bille de silice par un polymère*

Au cours de l'enrobage, le polymère est adsorbé à la surface de la silice. Il ne se forme pas de liaisons covalentes entre la silice et le polymère, mais des liaisons faibles de type hydrogène, ionique. Cependant l'adsorption est forte.

Le polymère constitue donc une couche à la surface des billes, mais cette couche ne recouvre pas forcément toute la surface de la bille (poreuse) de façon homogène.

En effet, la conformation du polymère à l'interface silice/polymère et la façon dont il s'adsorbe (formation de multicouches, revêtement uniforme ou non ...) sont fortement influencées par la surface de la silice (nature des liaisons formées) , la structure du polymère (linéaire, branché ...) mais également la texture poreuse des billes.

Notre but, dans cette première partie "**Synthèse et caractérisation physico-chimique des supports silice / polyamine**" est donc de caractériser le polymère adsorbé, et de mettre en évidence sa répartition à la surface des billes.

Cette 1<sup>ère</sup> Partie est découpée en quatre chapitres :

- Le **Chapitre 1** est une *étude bibliographique* concernant :

\* *La silice* : la silice, de formule chimique très simple ( $\text{SiO}_2$ ) existe sous de nombreuses formes. Il nous a donc paru judicieux de situer la place des gels de silice poreuse utilisés en chromatographie parmi toutes les variétés de silice, ainsi que de présenter les processus de fabrication qui sont à l'origine de sa structure en masse et de surface.

\* *L'adsorption de polymères sur une surface solide* : l'adsorption est à l'origine de la formation de la couche de polymère à la surface de nos billes. Il est donc important de présenter les principales théories concernant l'adsorption de polymères, ainsi que quelques travaux réalisés sur ce sujet, afin de dégager quelques tendances utiles à l'étude de nos supports.

- Le **Chapitre 2** décrit *les caractéristiques des gels de silice poreuse et des deux polyamines* utilisés pour la préparation des enrobages.

Nous avons choisi deux types de silice : des silices de rayon poreux moyen 100Å et 1000Å, et des diamètres moyens de bille de 10, 30 et 50µm.

Pour les polymères, notre choix s'est arrêté sur une polyamine commerciale : la poly(éthylèneimine) , et une polyamine aromatique, synthétisée par nos soins : la poly(4-vinylpyridine) .

*La technique de l'enrobage* est détaillée, ainsi que les caractéristiques des silices enrobées (supports) .

- Le **Chapitre 3** présente *la caractérisation de la texture des silices vierges et des supports*.

Grâce aux techniques microscopiques et d'adsorption de gaz et de mercure, nous avons mis en évidence la texture poreuse des billes de silice et étudié l'influence de cette texture poreuse sur le phénomène d'adsorption.

- Le **Chapitre 4** expose la caractérisation chimique de l'adsorption.

Nous avons étudié les silices vierges et surtout le polymère adsorbé afin de connaître sa répartition sur les billes, l'interface silice/polyamine, la nature des liaisons mises en jeu.

Ceci a été réalisé grâce à différentes techniques de caractérisation physico-chimique donnant des informations complémentaires.

**1<sup>ère</sup> Partie : Synthèse et caractérisation physico-chimique  
des supports silice / polyamine**

---

**Chapitre 1**

**Etude bibliographique**

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

Ce chapitre présente une étude bibliographique de la silice et de l'adsorption de polymères sur des surfaces solides telles que la silice.

## 1. La silice

La silice, de formule chimique  $\text{SiO}_2$ , peut être d'origine naturelle (composé répandu de l'écorce terrestre) ou synthétique.

Il existe un grand nombre de silices synthétiques décrites en détails par Iler [1] . Nous en présentons deux grands types : la silice colloïdale, et les gels et poudres de silice.

### 1. 1. Présentation générale

#### 1. 1. 1. Les différentes silices, la silice poreuse

Cette présentation va permettre de donner une définition précise du terme silice poreuse, terme parfois mal employé et de présenter les processus de fabrication.

#### *Présentation des différentes silices*

##### *La silice colloïdale*

Elle se présente sous forme d'une dispersion (fréquemment appelée sol) de très petites particules (particules discrètes) de silice amorphe dans un milieu liquide (eau, alcool ... ) .

La plupart des sols (commerciaux ou non) contiennent des particules de 10 à 1000Å, représentant 30 à 50% en poids de silice dans la dispersion. Les particules sont généralement très peu reliées entre elles.

Les sols sont stabilisés par des hydroxydes alcalins (généralement des hydroxydes de sodium) ou de l'ammoniaque. Ils présentent un pH compris entre 8 et 10.

La maîtrise du processus de fabrication des sols (procédure sol-gel décrite dans le paragraphe suivant) ainsi que les méthodes de stabilisation ont permis leur développement dans des domaines très variés, d'où l'apparition de nombreux brevets.

Ils sont utilisés par exemple dans la fabrication de catalyseurs, d'adsorbants, de céramiques réfractaires, dans les compositions de revêtements organiques, pour le renforcement des polymères ...

### *Les gels et poudres de silice*

Ils sont formés par agrégation des particules colloïdales formant les sols.

Dans le cas des **gels** : ces particules sont agrégées de telle sorte qu'elles constituent un réseau tridimensionnel cohérent, rigide. La taille des agrégats peut atteindre quelques dizaines de microns.

Dans le cas des **poudres**, le réseau formé par les particules discrètes agrégées est au contraire très lâche. Les liaisons peuvent se casser facilement de façon mécanique.

Le terme agrégation désigne la formation de liaisons entre les particules colloïdales. Mais il faut distinguer :

- La gélification : les particules sont reliées entre elles sous forme de “branchements” , de telle sorte qu'elles remplissent tout le volume initialement occupé par le sol. Le milieu devient visqueux, il se solidifie sous forme d'un réseau de particules qui retient le liquide par capillarité (gel) .
- La coagulation : les particules sont en contact les unes avec les autres sous forme d'amas relativement compacts. Le “coagulum” apparaît comme un précipité assez dense.
- On distingue également la floculation (les particules sont reliées entre elles par les ponts d'un agent floculant) et la coacervation (les particules sont entourées d'une couche de matériau adsorbé qui les rend moins hydrophiles, mais qui ne forme pas de liaisons entre les particules) .

### *Les gels de silice*

Ils se forment par gélification en milieu liquide. On distingue :

- L'**hydrogel** (ou **aquagel**) qui est formé dans l'eau, l'**alcogel** qui est formé dans l'alcool.
- Le **xérogel** : hydrogel ou alcogel dont on a retiré le solvant, généralement par un traitement thermique sous-critique, c'est à dire à une température inférieure à la température d'évaporation du solvant.
- L'**aérogel**, qui est un type spécial de xérogel. Le solvant a été retiré de telle sorte qu'il n'y ait ni effondrement, ni modification de la structure du xérogel (traitement thermique hyper-critique) .
- Le **verre poreux**, qui appartient à la catégorie des gels de silice.

### *Les poudres de silice*

C'est leur mode de fabrication qui leur confère des propriétés spéciales :

- La **silice de précipitation** est formée de particules discrètes de 50 à 100Å. Ces particules ont coagulé en milieu aqueux sous forme d'agrégats lâches. Elle est ensuite lavée et séchée.

- La **silice de pyrogénéation** (aérosil) est fabriquée en condensant la silice en phase vapeur à température élevée. La vapeur de silice peut être produite par volatilisation directe de  $\text{SiO}_2$ , par hydrolyse en phase vapeur de  $\text{SiF}_4$  ...

Elle est constituée de chapelets de grains soudés entre eux (de 50 à 250Å) .

- Il existe également les **gels pulvérisés** (obtenus par broyage des xérogels) , les **gels sphéroïdaux** (fabriqués en subdivisant le sol en fines gouttelettes avant gélification) et d'autres poudres de silice moins bien connues comme les “**phyllosilices**” ...

Comme la silice colloïdale, les gels et poudres de silice connaissent de nombreuses applications industrielles dans des domaines proches de ceux des silices colloïdales : renforcement des matériaux organiques, utilisation comme tensioactifs, catalyseurs, et bien sûr phase stationnaire en chromatographie liquide.

### ***Place de la silice poreuse dans cette classification***

Le terme **silice poreuse** désigne un gel de silice, très souvent **amorphe**, présentant un **système poreux**.

On parle de porosité quand les particules discrètes formant la silice sont compactées, cimentées entre elles. L'espace poreux est dû aux interstices et aux vides laissés entre les particules.

C'est pourquoi, même si certaines silices formées de particules dispersées comme les aérosils présentent une grande surface spécifique, elles ne sont pas considérées comme silice poreuse. Leur surface spécifique importante est due à la grande dispersion des particules discrètes (elle prend en compte les surfaces externes de toutes les particules) , et non pas à l'existence d'un système poreux.

Les xérogels et aérogels appartiennent à la catégorie des silices poreuses, pas les silices de pyrogénéation. La silice poreuse a été très étudiée par Unger [2] .

Le système poreux, comme nous le verrons plus en détail dans le paragraphe **1. 4.** , se caractérise par le diamètre moyen des pores  $D_p$ , la forme et la distribution de ces pores dans les particules de silice.

Des pores plus ou moins grands indiquent, respectivement une petite ou grande surface spécifique  $S_{spé}$  (surface qui prend en compte la surface externe et la surface interne due aux pores) .

### **1. 1. 2. Origine de la porosité : processus de fabrication**

L'apparition du système poreux dans la silice se fait au cours et à la fin du processus de fabrication.

Ainsi les paramètres de la structure poreuse (notamment le diamètre moyen des pores  $D_p$ ) peuvent être contrôlés par le type de réaction chimique mis en jeu lors de la fabrication, aussi bien que par les conditions expérimentales des traitements thermiques finaux [3] .

Une classification des pores, basée sur  $D_p$ , est proposée dans la littérature [4] :

- $D_p < 20\text{Å}$  : micropores, mais on peut encore distinguer :
  - \*  $10\text{Å} < D_p < 20\text{Å}$  : micropores
  - \*  $D_p < 10\text{Å}$  : sous-micropores
- $20\text{Å} < D_p < 500\text{Å}$  : mésopores
- $D_p > 500\text{Å}$  : macropores

### *Les processus de fabrication de la silice poreuse*

Les silicates (généralement  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), les alcoxysilanes ( $\text{Si}[\text{OR}]_4$ , avec R : groupement éthyle, méthyle) et les halogénures de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ) sont les précurseurs les plus courants pour la synthèse de la silice poreuse.

Par hydrolyse et condensation directe de ces composés en milieu aqueux, on obtient un hydrogel de silice, comme le montre la figure 1. 1. .

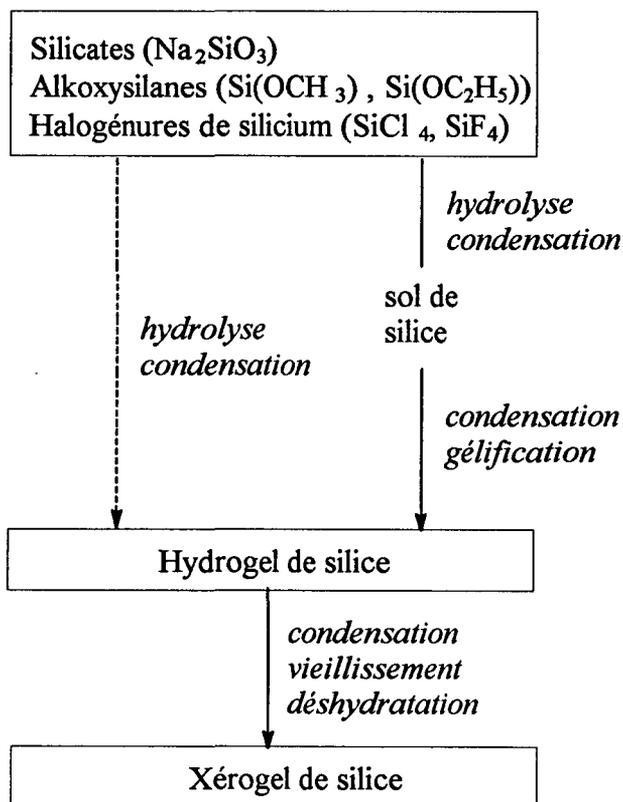


Figure 1. 1. : les processus de fabrication de la silice poreuse

La formation de l'hydrogel peut aussi se faire par l'intermédiaire d'un sol de silice. Ce sol est alors stabilisé par des stabilisateurs spécifiques. Cette étape permet un meilleur contrôle de la structure poreuse. C'est la **procédure sol-gel**.

**Description de la procédure sol-gel**

Cette procédure a été découverte au milieu des années 1800. Mais d'un point de vue commercial, elle n'a été exploitée que vers les années 1950-1960.

Elle permet d'obtenir des silices poreuses aux caractéristiques bien définies, mais également de produire (au niveau industriel) des matériaux (céramiques) de grande pureté, présentant une microstructure et des géométries spécifiques [5].

On peut citer la fabrication de matériaux hybrides comme les céramères, constitués d'une phase très fine de verre inorganique souvent interconnectée dans un réseau tridimensionnel au sein d'un polymère organique [6].

La procédure sol-gel, appliquée à l'élaboration de la silice poreuse se fait en deux grandes étapes, comme on peut le suivre sur la figure 1. 2. issue des travaux d'Iler [1] :

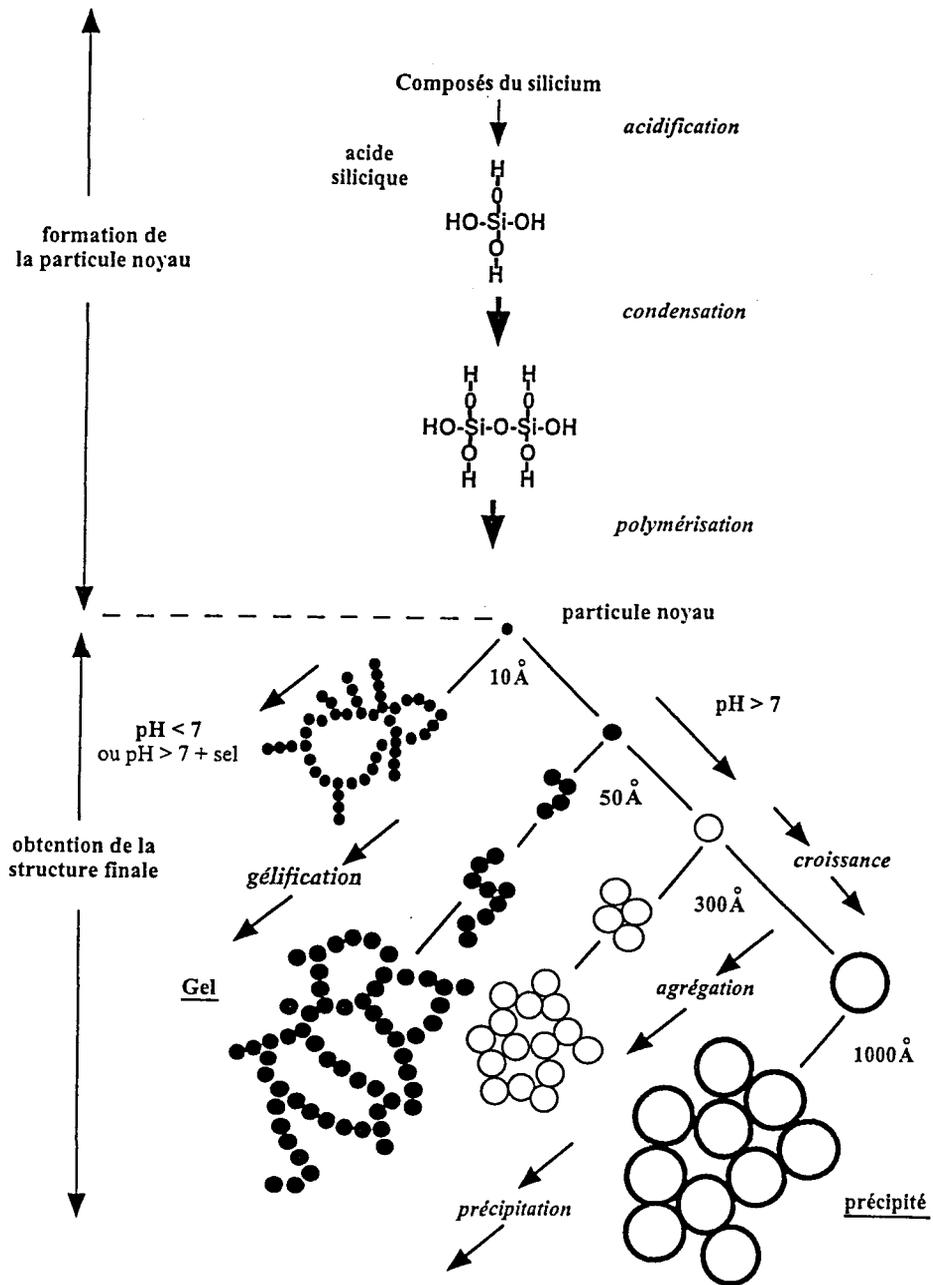


Figure 1. 2. : la procédure sol-gel

### *Formation de la particule noyau*

En acidifiant les solutions de départ, il y a formation du monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , l'acide silicique.

Quand la concentration en acide silicique augmente, le monomère se condense pour former un dimère, puis polymérise pour donner des masses de plus en plus élevées.

Ces structures se condensent dans les trois dimensions afin de former des particules colloïdales extrêmement petites : les germes ou particules noyaux, présentant des silanols en surface. Cette phase colloïdale, formée de particules noyaux constitue le sol.

### *Obtention de la structure finale*

Une fois les particules noyaux formées, il existe deux types d'évolutions de ces particules en fonction du pH et de la force ionique du milieu.

- *En milieu basique ( $\text{pH} > 7$ )* : les particules sont chargées négativement ( $\text{pK}_a(\text{silice}) \cong 7$ ) et se repoussent. Il n'y a donc pas agrégation mais croissance continue des particules, car le monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ( $\text{pK}_a = 9,9$ ), non chargé, vient se déposer et réagir sur les particules.

La croissance de ces particules est accélérée par une augmentation de la température car elle favorise la solubilité du monomère et la condensation.

Ainsi on peut obtenir des sols avec des tailles de particules variées : il suffit de stabiliser le sol une fois la taille désirée atteinte.

- *A  $\text{pH} > 7$  et ajout de sel, ou à  $\text{pH} < 7$*  : la répulsion des charges est considérablement réduite. Il peut alors y avoir agrégation des particules discrètes, et formation de gels (processus de gélification).

Mais on peut également jouer sur la capacité d'agrégation des particules. En utilisant par exemple un acide concentré au cours de la gélification, la tendance à l'agglomération diminue. L'acide joue alors le rôle d'un agent déshydratant, favorisant la croissance des particules et le renforcement du réseau. C'est la phase de "vieillessement" de l'hydrogel.

Si on choisit l'agrégation quand les particules du sol ont déjà atteint une certaine taille (supérieure à 300-1000Å), on obtient un précipité qui se forme par coagulation des particules.

Les gels et précipités sont ensuite lavés et séchés.

*Dans le cas du gel* : s'il est soumis à un séchage sous-critique, il y a apparition de forces capillaires qui exercent des contraintes mécaniques sur la structure du gel. Il y a formation de ménisques liquide-vapeur.

Il y a déshydratation (dans le cas d'un hydrogel) associée à la formation de liaisons intraparticulaires (formation de ponts siloxanes entre deux silanols), ce qui augmente la densité de la particule. On obtient un xérogel de structure compacte.

Si le gel est soumis à un séchage hyper-critique, on évite ces effets car le solvant passe directement de l'état liquide à l'état vapeur. Dans ce cas le gel obtenu est un aérogel de forte porosité se présentant sous forme de blocs aqueux. Après broyage, il donnera une poudre peu dense.

*Dans le cas du précipité* : le séchage est moins délicat. Cependant, afin d'éviter toute modification au cours du séchage sous-critique (le seul utilisé pour les précipités), on leur fait subir une opération de renforcement (dépôt d'une couche continue). Ainsi les précipités conservent bien leur morphologie au séchage, et forment la silice de précipitation.

La procédure sol-gel peut être réalisée en milieu alcoolique. A partir des xérogels ou aérogels, on peut obtenir des coacervats (précipités liquides) sous certaines conditions comme l'ajout d'ammoniaque. Ces coacervats, formés par agrégation de grains très petits, donneront après séchage des grains parfaitement sphériques pouvant atteindre des dimensions de l'ordre du micron (silices de Stöber).

Le système poreux obtenu par cette procédure est de **type corpusculaire** : les pores sont constitués par les interstices laissés entre les particules colloïdales reliées (cimentées) entre elles. Dans un tel système, la structure poreuse dépend de la taille et de la forme des particules discrètes ainsi que de leur agencement.

#### ***La procédure de polycondensation du tétraéthoxysilane***

Une autre méthode de fabrication de la silice poreuse consiste en l'hydrolyse et la polycondensation du TétraiéthoxySilane (TEOS), afin d'obtenir le poly(éthoxysilane) [7, 8, 9].

L'hydrolyse et la condensation se font simultanément et de façon compétitive, d'où des réactions intermédiaires possibles.

Ces deux réactions conduisent à la formation d'un hydrogel qui est ensuite transformé en xérogel par les procédures classiques.

Dans ce type de synthèse, le système poreux obtenu est de **type spongieux** : les pores sont constitués de canaux, trous et cavités dans la matière solide, interconnectés entre eux par d'étroits passages.

#### ***Les traitements finaux***

Des traitements thermiques ou hydrothermiques sont appliqués aux hydrogels et xérogels de silice pour augmenter le diamètre moyen des pores  $D_p$ . Les micropores deviennent des mésopores, les mésopores deviennent des macropores.

La procédure expérimentale utilisée consiste soit à mettre en suspension les gels dans l'eau, et à chauffer la solution, soit à faire parcourir les gels d'un courant de vapeur d'eau.

Ce traitement est effectué en autoclave à pression atmosphérique. Il permet la dissolution des petites particules de silice (celles présentant une grande courbure de surface) et, simultanément la redéposition de la silice à la surface des plus grandes particules d'où l'augmentation de l'ouverture des pores (gorge).

Il est important de bien maîtriser ce processus, afin de ne pas transformer le système poreux corpusculaire d'origine en système spongieux (par exemple).

## 1. 2. Structure et propriétés de la silice poreuse

Dans le cadre de ce travail, il est important de bien connaître la structure de la silice poreuse ainsi que son comportement en solution aqueuse, pour l'étude de l'interface silice/polymère mais aussi en vue de l'application au traitement des eaux.

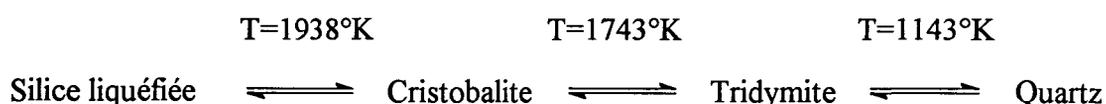
### 1. 2. 1. Structure en masse

La silice, qu'elle soit ou non cristalline, est constituée d'un arrangement tridimensionnel d'unités tétraédriques  $[\text{SiO}_4]$ , [10].

Dans le cas de la **silice cristalline**, cet arrangement est régulier. Il existe trois formes polymorphes de la silice cristalline se différenciant par un arrangement différent des tétraèdres [11, 12].

Ces trois formes : quartz, tridymite et cristobalite existent à température ambiante et pression atmosphérique normale.

Les températures de transition de ces 3 phases sont indiquées dans la figure 1. 3. :



*Figure 1. 3. : les formes polymorphes de la silice cristalline*

La silice cristalline contient souvent des impuretés : essentiellement des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ces impuretés peuvent entraîner la formation de silicates modifiant les propriétés chimiques de la silice.

La **silice poreuse** est une **silice amorphe**. Elle possède la même coordination tétraédrique des atomes de silicium que la silice cristalline. Mais sa structure en masse est déterminée par un arrangement aléatoire des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$ , entraînant une structure désordonnée. Cependant certaines études en diffraction X rapprochent sa structure de celle de la cristobalite [13].

Si elle est portée à haute température (supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ ), la présence des impuretés (essentiellement les métaux alcalins comme le sodium) peut entraîner l'apparition de petits domaines organisés au sein de la structure amorphe, de structure proche de celle des trois formes polymorphes [14].

Il existe également la silice vitreuse, généralement considérée comme intermédiaire entre silice cristalline et silice amorphe. Elle se forme sous l'action d'un refroidissement brutal de la silice liquéfiée (trempe).

## 1.2.2. Structure de la surface

L'étude des espèces chimiques présentes à la surface de la silice poreuse permet de mieux comprendre les nombreux processus (adsorption, réactions chimiques ...) dans lesquels elle est impliquée [15].

### Les silanols

Dans des conditions normales de température et de pression, la surface de la silice est recouverte de silanols : les atomes de silicium se lient à des groupes hydroxyles afin de maintenir leur coordination tétraédrique.

Les différents types de silanols ont été mis en évidence par spectroscopie Infrarouge (IR) [16, 17] et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [18,19]. Ils sont illustrés dans la figure 1.4.

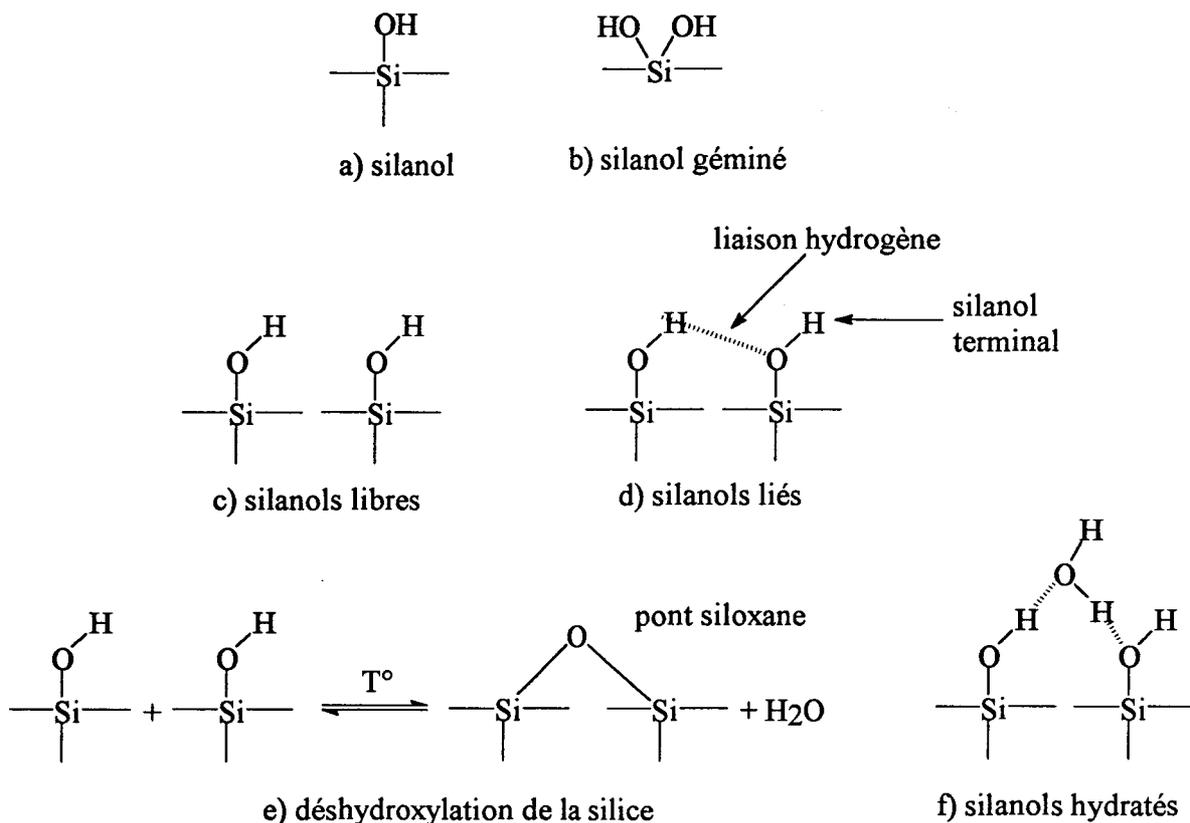


Figure 1.4. : les différents types de silanols et les siloxanes

L'atome de silicium se lie avec un groupe hydroxyle (**silanol**, a), éventuellement avec deux (**silanol géminé**, b).

La présence de silanols géminés a été mise en évidence sur des aérosils de silice mais également sur des gels de silice poreuse [20, 21].

Certaines caractérisations en spectroscopie IR, utilisant la technique du marquage au deutérium, ont mis en évidence l'existence de **silanols internes**, c'est à dire des silanols qui ne sont pas accessibles à la vapeur d'eau [22].

La silice de type aérosil contiendrait plus de silanols internes que les gels de silice poreuse [23]. La RMN du <sup>29</sup>Si a permis de différencier et de quantifier les silanols internes et externes pour des gels obtenus à partir de solutions de silicate de sodium [22].

De nombreux auteurs ont entrepris d'évaluer la concentration en groupes hydroxyles à la surface de la silice poreuse. Les résultats obtenus sont très divers.

Le nombre maximum de fonctions silanols à la surface d'une silice par nm<sup>2</sup> est de l'ordre de 8, pour les silanols "simples" [1].

### *Interactions entre les silanols*

La silice amorphe présente une structure désordonnée. Il n'y a donc pas d'arrangement régulier des silanols à sa surface, contrairement à la silice cristalline. Certains silanols sont très proches et interagissent entre eux par liaison hydrogène.

Ce sont les **silanols liés ou vicinaux**, avec les **silanols terminaux (d)**, par opposition aux **silanols libres (c)**.

### *Surface hydroxylée/déshydroxylée*

Quand la surface de la silice poreuse est totalement recouverte de silanols (libres, géminés, liés), on dit qu'elle est hydroxylée.

La déshydroxylation est la modification la plus simple de la surface de la silice. Elle consiste à porter la silice à haute température (sous vide). Il y a alors formation de **ponts siloxanes (e)**. Ce sont les silanols liés qui sont les premiers touchés [24].

Ce processus est réversible jusque 773°K. Ensuite la surface se recouvre complètement de ponts siloxanes et des phénomènes tels que la cristallisation partielle ou la destruction de la structure poreuse par frittage avancé peuvent se produire.

### *Surface hydratée/déshydratée*

Si on expose une silice poreuse hydroxylée à de la vapeur d'eau, il y a adsorption d'eau. La technique de la diffusion des neutrons met en évidence la formation de multicouches d'eau moléculaire adsorbée ainsi que la condensation de l'eau par capillarité au sein des mésopores d'un gel de silice [25].

A la surface de la silice, les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène conduisant à l'apparition de nouvelles espèces : les **silanols hydratés (f)**. Cette eau peut s'associer à des silanols isolés, terminaux mais aussi vicinaux.

Cette eau physisorbée peut s'éliminer par des traitements thermiques : c'est la déshydratation du gel de silice [26].

Des études ont montré que cette eau s'élimine plus facilement sur des silices de type aérosil (pour lesquelles il ne se forme pas de condensat capillaire) que sur des gels de silice poreuse [23].

La température de déshydratation des gels de silice poreuse est comprise entre 473 et 573°K. Mais au cours de la déshydratation, la déshydroxylation peut intervenir. Il est difficile de différencier l'eau physisorbée de l'eau formée par la formation des ponts siloxanes. Il peut y avoir condensation des silanols liés après l'élimination de l'eau moléculaire. La condensation des groupes hydroxyles libres ne se fait qu'au delà de 1273°K [23].

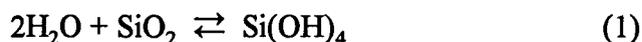
La spectroscopie IR permet, sous certaines conditions, d'attribuer les bandes de vibration correspondant à l'eau moléculaire adsorbée et celles correspondant aux silanols libres.

### 1. 2. 3. La silice poreuse dans les solutions aqueuses

#### *La solubilité de la silice poreuse*

La solubilité de la silice dans l'eau est un phénomène très complexe, où interviennent de nombreux paramètres comme la température, la taille des particules, le pH de la solution aqueuse ...

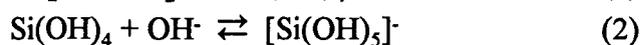
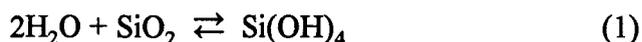
Schématiquement, on peut dire qu'en présence d'eau il y a hydrolyse des ponts siloxanes et formation de l'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  suivant la réaction (1) :



L'acide silicique n'a jamais été isolé.

Pour des pH compris entre 1 et 8 : la solubilité à l'équilibre de la silice poreuse dans l'eau pure peut atteindre 100ppm [2].

Quand le pH augmente, la solubilité s'accroît de façon exponentielle. En effet, l'apparition de l'acide silicique s'accompagne de la formation d'ions  $[\text{Si}(\text{OH})_3]^-$  :



Au delà de pH=11, la solubilité est complète. La solubilité augmente avec la température et avec la diminution de la taille des particules [27].

#### *Les propriétés acides de la silice*

La mesure du pH du surnageant obtenu après suspension de la silice poreuse dans de l'eau dessalée à pH neutre donne une valeur d'environ 5. Ceci est dû aux propriétés acides de la silice : il y a déprotonation des silanols suivant la réaction (3) :



A pH acide (pH=2) : les silanols ne sont pas dissociés et la surface est alors électriquement neutre.

A des pH élevés (pH>9) : les silanols se déprotonent.

Cela met en évidence le caractère acide faible des groupements silanols ( $\text{pK}_a(\text{silice}) \cong 7$ ).

Outre son influence sur les groupes silanols et donc sur la réactivité de la surface, le pH a un effet sur la surface spécifique : elle diminue pour un pH inférieur à 2 ou supérieur à 9.

La surface de la silice poreuse est donc sensible aux conditions aqueuses et particulièrement aux variations de pH de la solution de suspension.

## **1. 3. Les silices utilisées en chromatographie**

### **1. 3. 1. Brève présentation de la chromatographie**

La chromatographie est une méthode d'analyse chimique qui permet de séparer (voire de purifier) les constituants d'un mélange afin de permettre leur identification et/ou leur quantification.

Elle utilise les différences entre les constantes d'équilibre de ces constituants lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite stationnaire ou fixe qui exerce sur eux un effet retardateur [28] .

Grâce à une mise en oeuvre adéquate : percolation de la phase mobile à travers un lit de particules de la phase stationnaire, l'opération de partage est répétée un grand nombre de fois.

Sous l'influence de deux effets antagonistes : effet d'entraînement exercé par la phase mobile et effet de rétention dû à la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont séparés.

Les techniques de chromatographie peuvent être classées selon la nature des phases (solides, liquides ou gazeuses) , la nature des phénomènes mis en jeu dans la séparation (adsorption, échange d'ions ... ) , mais aussi selon le procédé utilisé (colonne, surface ... ) .

### **1. 3. 2. La silice poreuse comme phase stationnaire**

La silice poreuse intervient comme phase stationnaire en chromatographie en phase liquide, et plus particulièrement en Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) .

A côté des matrices organiques et minérales comme le zircon ou le titane, les gels de silice poreuse (*packings*) constituent plus de 90% des phases chromatographiques commerciales [29, 30] .

Le gel de silice, sous forme de particules de silice amorphe et poreuse, présente toutes les propriétés physico-chimiques requises pour être utilisé comme phase stationnaire en CLHP [31, 32] :

- Sa grande rigidité permet de résister à des pressions élevées (de l'ordre de 300 à 600 bars) , sans s'écraser dans la colonne, d'où une grande capacité de charge et une vitesse de recouvrement importante.

- Il présente une grande stabilité chimique.
- Il est insoluble, sauf en milieu fortement basique, d'où une utilisation facile dans des conditions variées.
- Son système poreux et sa grande surface spécifique favorisent les échanges entre la phase stationnaire et la phase mobile.
- La présence en surface de silanols permet des modifications faciles du gel : greffage de petites molécules, adsorption de polymères ...

Le gel de silice poreuse se présente souvent sous forme de particules plus ou moins régulières. Cependant, en CLHP il est préférable de disposer de particules bien régulières, sphériques.

La taille des particules est exprimée par leur diamètre moyen  $d$  (en micron) . Dans le cas de particules irrégulières, on parle de diamètre apparent.

La forme sphérique permet d'assurer un remplissage homogène de la colonne, assurant une bonne efficacité et une meilleure perméabilité de la colonne (la perméabilité étant inversement proportionnelle à la chute de pression dans la colonne) [33] .

Le matériau de remplissage idéal est un matériau monodisperse, mais la monodispersité est rarement atteinte.

D'autre part, il faut que les propriétés de la structure poreuse soient reproductibles d'un bain de fabrication à un autre.

Afin d'obtenir ces spécificités (forme régulière des particules, répartition en taille étroite, porosité reproductible et homogène) , les procédures classiques de fabrication de la silice poreuse exposées dans 1. 1. 2. sont modifiées.

### **1. 3. 3. Modifications des processus de fabrication de la silice poreuse**

#### ***Modification de la procédure sol-gel***

Elle consiste à faire traverser le sol (aqueux) de silice dans un liquide organique chaud afin d'obtenir des gouttelettes [34, 35] .

Ces gouttelettes se solidifient rapidement sous forme de billes d'hydrogel de silice, puis sont séchées et portées à haute température (673-1073°K) afin d'obtenir le volume poreux et la surface spécifique désirés.

Cette procédure permet d'obtenir des gels de silice méso- et macroporeux sous forme de particules sphériques, avec une répartition assez homogène du volume poreux.

#### ***Modification de la procédure de polycondensation du TEOS***

Le poly(tétraétoxysilane) formé au cours de cette procédure est mis en émulsion dans un mélange d'eau et d'éthanol, et agité vigoureusement. L'ajout d'un catalyseur favorise la polycondensation hydrolytique des gouttelettes de poly(tétraétoxysilane).

Cela conduit à la formation de sphères solides d'hydrogel de silice. Les billes sont ensuite lavées et déshydratées.

Le gel de silice obtenu présente des micro- et des mésopores avec une distribution du volume poreux homogène et plutôt étroite.

### ***Procédure basée sur des particules de silice non poreuse***

Cette procédure est basée sur l'agglutination de fines particules de silice qui peuvent être obtenues suivant deux procédures :

- *A partir d'un sol de silice* présentant une répartition en taille étroite des particules colloïdales. Par ajout de composés organiques (formaldéhyde, mélanine ... ) et ajustement du pH de la dispersion, il y a condensation des particules pour former les billes de silice au sein d'une matrice organique.

Après traitement thermique pour éliminer cette matrice et jouer sur la taille des pores, on obtient le gel de silice définitif.

Dans ce cas, les paramètres de la structure poreuse sont contrôlés par le diamètre moyen des particules colloïdales du sol d'origine.

- *A partir d'un aérosil* qui est mis en suspension dans l'eau et pulvérisé dans un four à haute température.

De cette façon on obtient des particules de silice sphériques constituées d'un assemblage de globules d'aérosil compactés entre eux.

Afin de modifier la structure poreuse, ces produits peuvent être soumis à des traitements thermiques ou hydrothermiques en autoclave.

Par cette procédure, on obtient généralement des gels méso- et macroporeux, présentant une grande stabilité thermique.

Comme on le remarque, les procédures présentées ci-dessus sont toujours suivies d'un traitement thermique à haute température, qui correspond à l'étape de **frittage contrôlé**.

Une augmentation de la température (supérieure à 873°K) entraîne généralement une diminution de la porosité. Mais cet effet peut être évité si on remplit le volume poreux de l'échantillon par un sel à haut point de fusion (par exemple NaCl).

Cette étape permet ainsi de jouer une dernière fois sur les conditions de fabrication du gel, afin d'obtenir les caractéristiques désirées.

Ensuite, afin de garantir la distribution en taille des particules la plus étroite, donc la meilleure efficacité de la colonne, il existe des méthodes d'évaluation et surtout de classement des tailles des particules [36] .

Le tamisage, l'élutriation (qui consiste à projeter les particules dans un courant d'air, la répartition en taille se faisant en fonction de la force de gravitation) sont des méthodes courantes et efficaces.

Mais il est également possible d'utiliser la microscopie optique, la centrifugation, le compteur Coulter...

## **1. 4. Caractéristiques du système poreux**

Le système poreux est très étudié dans la littérature. Il est principalement défini par le diamètre moyen des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

### **1. 4. 1. Les principaux paramètres du système poreux**

#### ***Le diamètre moyen des pores ( $D_p$ )***

Il correspond à une valeur moyenne calculée à partir de la distribution en taille des pores. Cette distribution en taille est accessible par des techniques comme la porosimétrie à mercure, des méthodes d'adsorption et de condensation capillaire de gaz comme l'azote, ou encore la thermoporométrie [37, 38].

Cette répartition peut être homogène (gaussienne), bimodale ou hétérogène.

La plupart des solides poreux sont très irréguliers. Il est donc difficile de connaître la forme réelle des pores dans le matériau. C'est pourquoi il existe de nombreux modèles, plus ou moins réalistes [39].

Dans la suite, on parlera plus fréquemment de rayon poreux moyen  $R_p$  (Å).

#### ***La surface spécifique ( $S_{spé}$ )***

Exprimée en  $m^2/g$ , elle correspond à la somme de la surface externe (inversement proportionnelle à la taille des particules) et de la surface interne (surface correspondant au milieu poreux fermé). Plus le diamètre poreux est faible, plus la surface spécifique est élevée.

En général, une grande surface spécifique (de l'ordre de  $500m^2/g$ ) indique la présence de très petits pores. Une faible surface spécifique (comme  $10m^2/g$ ) est caractéristique d'échantillons macroporeux. Ce sont essentiellement les micropores qui contribuent à la surface spécifique.

La valeur de la surface spécifique d'un échantillon est accessible par les techniques d'adsorption de gaz, ou éventuellement des méthodes d'adsorption en solution quand l'échantillon ne supporte pas la basse température de l'azote liquide [40].

#### ***Le volume poreux ( $V_p$ )***

Il correspond à la quantité de liquide remplissant le volume poreux, en ml par g de support. Il est indépendant du type de liquide, si celui-ci mouille toute la surface.

Sa détermination est effectuée parallèlement aux mesures de répartition en taille des pores. Tous les pores contribuent au volume poreux.

Ces trois paramètres du système poreux :  $D_p$ ,  $S_{spé}$ , et  $V_p$  sont souvent difficilement accessibles d'un point de vue expérimental sans de nombreuses hypothèses.

Mais il est important de les connaître pour les matériaux étudiés car ils conditionnent les propriétés d'adsorption des matériaux poreux.

## **1. 4. 2. Notion de structure fractale**

La silice poreuse est considérée par certains auteurs comme un objet fractal [41, 42] .

### ***Historique***

En 1970, le mathématicien B. Mandelbrot met au point une nouvelle géométrie permettant de décrire - avec succès - les formes géométriques d'objets naturels aussi complexes que la terre, les étoiles, l'océan, les arbres, les montagnes [43] .

C'est le point de départ de la "géométrie fractale" : les objets réels sont décrits non pas à l'aide de la géométrie euclidienne et du calcul différentiel, mais en utilisant des constructions abstraites (courbes, surfaces et volumes) appelées **fractales**.

Une de leurs principales caractéristiques est la dimension fractale  $D$ .

### ***La dimension fractale $D$ , et les fractales***

#### ***La dimension fractale $D$***

S'il faut  $N$  sphères de rayon  $r$  pour recouvrir la surface  $S$  irrégulière d'un solide, on a alors:  $N \approx 1/r^D$ .  $D$ , nombre sans dimension compris entre 2 et 3, caractérise la dimension fractale de la surface interne du solide.

Cette dimension fractale caractérise et génère les fractales.

#### ***Caractéristiques des fractales***

- Invariance de la fractale quelle que soit l'échelle d'observation de la forme de la fractale (courbes autosimilaires) .
- Variation, suivant l'échelle considérée, des grandeurs physiques en lois de puissance non entières (lois d'échelles) .

Ainsi, les objets fractals peuvent être vus, de façon qualitative, comme des objets qui présentent le même aspect, quelle que soit l'échelle à laquelle il sont décrits.

D'un point de vue physique, la notion de dimension fractale ne peut pas être appliquée à n'importe quelle échelle. Les dimensions atomiques ou moléculaires, et la taille macroscopique de l'échantillon sont des limites évidentes.

La silice poreuse présente une très grande irrégularité de structure, d'où l'introduction de la notion de structure fractale. De nombreux auteurs se sont intéressés aux aérogels de silice [44, 45, 46] .

#### ***Les aérogels de silice, objets fractals***

La diffusion Raman pour laquelle les excitations vibrationnelles sur un objet fractal sont localisées et exprimées en termes de fractons [47, 48, 49] , la diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles [50] ainsi que la microscopie électronique à balayage et à transmission [48, 45] (souvent complétées par des mesures de volume poreux et de répartition en taille des pores) sont les techniques utilisées pour mettre en évidence la structure fractale des aérogels.

Les auteurs identifient trois classes de structures dans un aérogel :

- Des chaînes primaires, de 30 à 50Å de diamètre.
- Des particules sphériques ou grains, formés par l'enchevêtrement des chaînes primaires. Leur taille varie de 100 à 500Å suivant la densité de l'aérogel.
- Ces grains forment des agrégats, conduisant aux pores de dimensions supérieures à 1000Å (macropores) .

### **1. 4. 3. Deux approches du système poreux dans la littérature**

Nous avons retenu deux approches, réalisées sur des gels de silice utilisés en chromatographie liquide. Dans les deux cas, les auteurs se sont attachés à décrire en détails le système poreux.

#### ***Caractérisation microscopique***

Une étude en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET) a été réalisée sur les gels suivants, tous constitués de particules sphériques [51] :

Lichrospher (Merck)	Si500-10	Nucléosil (Macherey Nögel)	Nu100-5
	Si1000-10		Nu300-5
	Si4000-10		Nu1000-5
			Nu4000-5

Le premier nombre correspond au rayon poreux moyen (en Å) , le second au diamètre moyen des billes (en µm) .

#### ***Observation des Lichrosphers***

- Les auteurs notent la présence d'une coque autour de chaque bille gênant l'observation au MEB. Ces coques, qui semblent être dues à un traitement thermique poussé, sont très fragiles et peuvent être supprimées par un traitement aux ultrasons.
- L'observation en MET de coupes minces révèle, pour chaque silice de diamètre différent, l'existence d'au moins deux types de billes de porosités différentes dans un même lot.

De plus pour certaines billes, il existe des portions avec des pores de faibles dimensions (100Å) , et des portions avec des pores de grandes dimensions (1000 à 4000Å) .

D'après les auteurs, cela indique l'introduction de particules présentant des pores très petits (précurseurs) au début du processus de fabrication des billes.

- Ils supposent l'existence de cristallinité pour certaines billes de Si4000-10 (celles présentant les plus grands pores) .

#### ***Observation des Nucléosils***

- L'étude en MEB est plus facile car les billes ne présentent pas de coques (sauf quelques rares Nu4000-5) .

- Comme pour les Lichrosphers, chaque silice est constituée d'au moins deux types de billes présentant des porosités différentes : petite et grande (par rapport au rayon poreux moyen du fournisseur) .
- Ils supposent également des traces de cristallinité dans certaines Nu4000-5.

### ***Discussion***

D'après les auteurs, ces deux silices sont en fait des silices "mélangées". Elles présentent des hétérogénéités de la structure poreuse d'une bille à une autre, et même sur une même bille de telle sorte qu'ils distinguent :

- Une structure poreuse spongieuse quand les pores sont tellement grands qu'ils ressemblent à des canaux.
- Une structure poreuse corpusculaire quand les pores sont plus petits.

D'après les fabricants de gels de silice, il est possible de rencontrer parfois plus d'un type de structure interne de bille à cause de l'hétérogénéité des conditions de réactions lors du processus de fabrication des billes.

Cependant, pour expliquer les différences de porosité rencontrées dans un même lot, les auteurs émettent l'hypothèse selon laquelle des billes de différentes porosités sont mélangées intentionnellement. Cela permet d'obtenir des silices avec des distributions en taille de pores et des surfaces spécifiques bien caractéristiques.

De plus, ils supposent la présence de précurseurs de la structure poreuse, à l'intérieur même des billes (dans les plus grands pores) , pour expliquer les différences de porosités dans une même bille.

### ***Caractérisation par Transfert Direct d'Energie***

Cette approche, du domaine de la spectroscopie optique, s'intéresse à l'évolution temporelle du transfert d'excitation entre un donneur excité et un accepteur optique, tous les deux répartis aléatoirement à la surface interne d'un milieu poreux [52, 53] .

Cette étude du milieu poreux est complémentaire de celles effectuées généralement en diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles, et en microscopie électronique.

Un verre poreux ("Vycor") , et surtout toute une série de gels de silice irréguliers pour chromatographie ont été caractérisés (Merck) [54, 55] .

Les observations préliminaires en MEB indiquent que ces silices sont constituées de particules irrégulières de taille 120 $\mu$ m.

Ces particules sont composées d'arrangements de billes de rayon compris entre 1000 et 2000 $\text{Å}$ , appelés "blocs secondaires".

Ce sont les particules primaires constituant ces "blocs" et la surface microporeuse qui sont accessibles par Transfert Direct d'Energie.

Les résultats obtenus permettent de représenter les pores de ces silices (sauf pour celle de rayon poreux 500 $\text{Å}$ ) par des figures géométriques simples (sphères, cylindres).

Pour la silice de rayon poreux 500 $\text{Å}$ , les auteurs distinguent une structure poreuse dû à un agencement aléatoire de petites billes, formant des agrégats de 10 $\mu$ m.

Ces modèles ont été confrontés (sans succès) à ceux de la géométrie fractale.

## **2. L'adsorption de polymères**

Dans le cadre de cette étude bibliographique préliminaire à la présentation de la synthèse et de la caractérisation des silices enrobées de polymère, il nous a paru important de bien connaître le phénomène d'adsorption, indépendamment du type de phase solide considéré (silice ou autre).

On s'intéresse à l'adsorption de polymères linéaires, flexibles, en solution sur des surfaces solides.

### **2. 1. Caractéristiques générales des polymères aux interfaces**

Avant de définir le terme adsorption et de décrire la région à l'interface solide/liquide, les notions de segment de polymère (segment statistique) et de pelote statistique sont présentées [56].

#### **2. 1. 1. Notions de segment de polymère et de pelote statistique**

Les polymères en solution présentent un grand nombre de degrés internes de liberté. Leur structure primaire consiste en une chaîne linéaire d'atomes reliés par des liaisons chimiques, et des atomes ou des groupes d'atomes attachés à ce squelette (groupes pendants).

Le **segment de polymère** correspond à une portion de la chaîne pouvant avoir une orientation indépendante dans l'espace par rapport à celle des autres portions de la chaîne.

Le segment est utilisé comme unité de base dans les calculs d'énergie libre de mélange dans les théories d'adsorption.

Par rotation autour des liaisons simples du squelette, la molécule change de forme. Comme il y a beaucoup de liaisons simples dans le squelette d'un polymère, il existe de nombreuses conformations possibles.

Mais cette rotation peut être gênée, surtout par les groupes pendants. Certaines conformations sont donc défavorables. Dans certains cas, l'interaction entre des groupes voisins conduit à des séquences d'orientation préférentielle, comme des sections repliées ou des hélices (structure secondaire).

Le polymère est considéré comme flexible si le mouvement brownien est important par rapport aux barrières d'énergie associées à la rotation du squelette.

De telles molécules ont une structure tridimensionnelle fluctuant au hasard. Leur structure peut alors être décrite de façon statistique, en faisant la moyenne de toutes les conformations possibles. On parle de **pelote statistique**.

## 2. 1. 2. La région à l'interface solide/liquide

Les propriétés d'une solution de polymère (par exemple polymère dans un solvant) à proximité d'une surface solide sont différentes de celles au coeur de la solution. L'effet le plus important est le changement de composition de la solution à l'interface :

- Une augmentation de la concentration en soluté à l'interface est appelée **adsorption**. Quand l'adsorption implique la formation de liaisons chimiques, on parle de **chimisorption**.

Le terme **physisorption** est utilisé quand il y a uniquement des interactions physiques.

- Une diminution de la concentration en soluté à l'interface est appelée **déplétion**, ou **adsorption négative**.

C'est le phénomène d'adsorption qui est le plus facile à quantifier, grâce aux grandes différences de concentration entre la surface et le coeur de la solution.

Il y a apparition, à l'interface solide/liquide d'une population dense de macromolécules qui s'interpénètrent plus ou moins et sont obligées de modifier leur conformation.

La figure 1. 5. présente le profil de concentration en polymère : concentration en segments  $c$  en fonction de la distance  $z$  à l'interface.

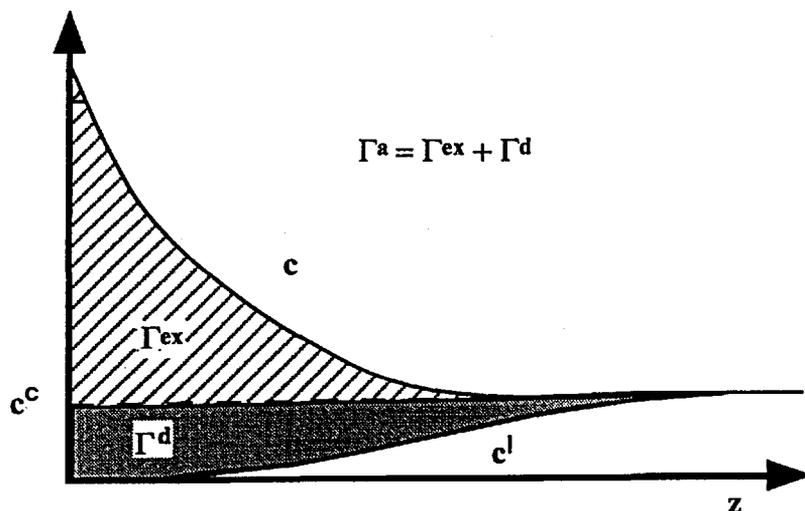


Figure 1. 5. : représentation schématique du profil de concentration en polymère à l'interface solide/liquide

-  $c(z)$  diminue quand  $z$  augmente jusqu'à  $c^c$ .  $c^c$  représente la concentration (moyenne) de segments de polymère au coeur de la solution.

- La courbe  $c'(z)$  représente le profil de concentration en segments appartenant à des molécules libres, n'ayant aucun contact avec la surface. Elle augmente progressivement jusque la valeur de  $c^c$ .

### 2. 1. 3. La quantité adsorbée

La quantité adsorbée est un paramètre clé. Elle peut être définie de différentes façons. Les définitions les plus importantes sont les suivantes :

- La quantité adsorbée est la quantité de segments de polymère dans la région à l'interface, en excès par rapport à  $c^c$ .

Dans ce cas on la note  $\Gamma^{\infty}$ , et elle correspond à la zone hachurée supérieure de la figure 1. 5. .

- La quantité adsorbée est la quantité totale de polymère en contact et à proximité de la surface.

Notée  $\Gamma^*$ , elle correspond en fait à la somme de  $\Gamma^{\infty}$  et de  $\Gamma^d$ ,  $\Gamma^d$  correspondant à la quantité de polymère n'ayant aucun contact avec la surface, mais se trouvant à sa proximité. Comme cette quantité devient négligeable quand  $c^c$  tend vers 0,  $\Gamma^* = \Gamma^{\infty}$  est une bonne approximation pour les solutions diluées.

Dans la suite, on note souvent  $\Gamma$  la quantité adsorbée. Elle est exprimée en mg de polymère adsorbé par g (ou par  $m^2$ ) de substrat.

Les quantités adsorbées sont présentées sous forme d'isothermes d'adsorption :  $\Gamma^*$  ou  $\Gamma^{\infty}$  en fonction de la concentration en segments de polymère au coeur de la solution, à l'équilibre ( $c^c_{\text{éq}}$ ) et pour une température donnée.

L'isotherme d'adsorption typique d'un homopolymère monodisperse est présenté dans la figure 1. 6. .

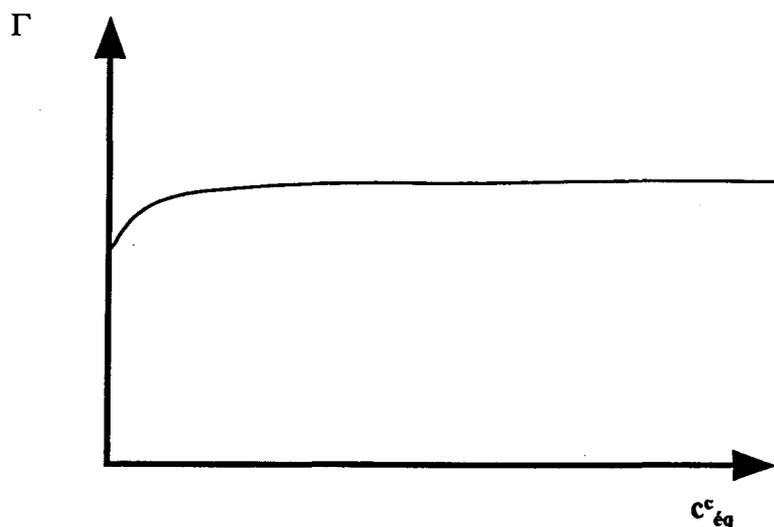


Figure 1. 6. : représentation schématique d'un isotherme d'adsorption (homopolymère monodisperse)

Cet isotherme est de type **haute-affinité**, c'est à dire :

- L'adsorption est forte dès les plus faibles concentrations (inférieures à  $10^{-3}g/l$ ) .
- Puis il y a apparition d'un plateau à peu près horizontal (le pseudo-plateau ou plateau) caractéristique de la saturation en surface.

## 2. 1. 4. Aspects structuraux et cinétiques de l'adsorption

### *Aspects structuraux*

La conformation d'une chaîne de polymère adsorbée à la surface d'un solide est modifiée par rapport à sa conformation en solution. L'entropie de conformation est d'ailleurs un paramètre important pour le phénomène d'adsorption.

Le terme "couche" est souvent employé pour exprimer le polymère adsorbé sur une surface. En fait le polymère adopte une conformation dynamique, schématisée par la figure 1. 7. [57] :

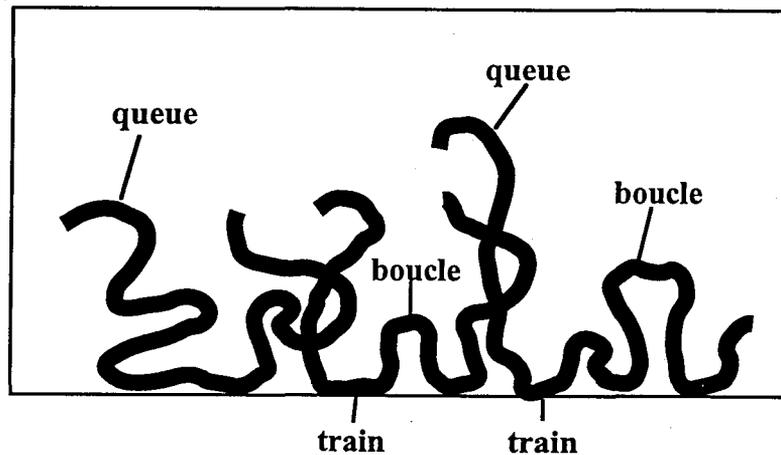


Figure 1. 7. : représentation schématique d'une chaîne de polymère adsorbée sur une surface

Le polymère se présente sous la forme d'une séquence de **trains**, de **boucles** et de **queues**.

- Les **trains** correspondent à une portion de la chaîne de polymère qui a tous ses segments en contact avec la surface du substrat.
- Les **boucles** sont des portions de chaîne sans aucun contact avec la surface, servant de connexion entre deux trains.
- Les **queues** sont les portions des extrémités non adsorbées de la chaîne.

La conformation des chaînes adsorbées est caractérisée par la fraction liée  $p$  :

#### *La fraction liée ( $p$ )*

Ce paramètre, sans dimension, est défini par la formule (4) :

$$p = \frac{\Gamma^{tr}}{\Gamma} \quad (4)$$

$\Gamma^{tr}$  : quantité de polymère adsorbé sous forme de trains (mg/g ou m<sup>2</sup>)  
 $\Gamma$  : quantité totale adsorbée (mg/g ou m<sup>2</sup>)

La valeur de  $p$ , déterminée expérimentalement, pourra donner des informations structurales, même si ces valeurs peuvent varier d'une technique à une autre pour un même système.

### ***Epaisseur de la couche adsorbée***

La détermination de l'épaisseur de la couche adsorbée est liée à la technique expérimentale utilisée. Ainsi on distingue l'épaisseur hydrodynamique ( $\delta_h$ ) , l'épaisseur déterminée par ellipsométrie ( $\delta_{ell}$ ) ...

L'épaisseur adsorbée est en fait une valeur moyenne des longueurs des boucles et des queues s'étendant dans la solution.

### ***Aspects cinétiques***

Expérimentalement, la concentration initiale de la solution de polymère, l'aire de la surface accessible, la température ... sont des paramètres qui influent sur les cinétiques d'adsorption du polymère.

La variation de ces paramètres conduit le système polymère/substrat/solvant à une évolution vers une nouvelle position d'équilibre.

Cependant des barrières énergétiques associées au réarrangement conformationnel peuvent empêcher d'atteindre l'équilibre en un temps raisonnable.

Ainsi, l'analyse des variations d'épaisseur de la couche adsorbée, de la quantité adsorbée ... en fonction du temps ne sont pas nécessairement une indication de l'équilibre thermodynamique.

## **2. 2. Aspects théoriques de l'adsorption de polymères**

Depuis plus de 20 ans, de nombreuses théories concernant l'adsorption de polymères linéaires, flexibles, à partir de solutions plus ou moins diluées sur une surface solide se développent.

Ces théories évaluent l'ensemble des énergies et entropies des composants du système **polymère/substrat/solvant** qui entrent en jeu lors du phénomène d'adsorption. Quatre facteurs prédominent :

- L'énergie d'adsorption des segments de la chaîne (compétition polymère/substrat, solvant/substrat) .
- L'énergie de conformation de la chaîne.
- L'entropie de mélange des segments et du solvant.
- Les interactions polymère/solvant, solvant/solvant et polymère/polymère.

C'est à partir des résultats obtenus par Flory sur la conformation des polymères en solution qu'ont été élaborées les premières théories sur le comportement des chaînes macromoléculaires aux interfaces [58] .

## 2. 2. 1. La fonction de partition

Dans un système à une température T où tous les états n'ont pas la même énergie, la probabilité de se trouver dans un état  $E_j$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann B :

$$B = \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (5)$$

S'il y a  $\Omega_j$  états de même énergie  $E_j$ , la probabilité  $p_j$  d'avoir un de ces états s'écrit :

$$p_j = \Omega_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (6)$$

A une température T, le nombre d'états d'énergie est représenté par la fonction de partition Q :

$$Q = \sum \Omega_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (7)$$

L'énergie libre G est reliée à la fonction de partition Q par la relation de Gibbs-Helmholtz :  $G = -kT \cdot \log Q$ . Le système adsorbant/solution de polymère tend vers un état d'équilibre pour lequel  $\Delta G = 0$ , donc lorsque son énergie est minimale.

Flory, pionnier de la statistique des polymères en solution, emploie la fonction de partition Q en utilisant la description de la marche au hasard.

Cette approche sert alors de modèle aux théoriciens de l'adsorption qui améliorent de plus en plus cette fonction de partition Q afin de prévoir le comportement thermodynamique et la structure conformationnelle des polymères.

Les théories les plus anciennes comme celles de R. Simha [59] , A. Silberberg [60] traitent du cas d'une chaîne isolée sur une surface. Elles négligent les interactions entre segments et ont peu de rapport avec la réalité.

### *Notion de volume exclu*

Ensuite, les théories se sont améliorées, notamment en prenant en compte les interactions entre segments.

C'est la notion de **volume exclu**, ou encore "volume occupé par un segment monomère à l'exclusion de tout autre" qui est introduite : elle empêche les segments de se chevaucher.

Pour prendre en compte ce phénomène, les théoriciens considèrent l'interaction entre les molécules de solvant et les segments de polymère en utilisant l'approximation de Bragg-William pour un mélange statistique. D'une certaine façon similaire au modèle de Flory-Huggins pour des solutions diluées, cette approximation considère un réseau "quasi-cristallin", dans lequel :

- Toutes les chaînes sont inscrites dans le réseau, adjacent à la surface de l'adsorbant. Chaque couche est parallèle à la surface.
- Les sites du réseau sont occupés par un segment de polymère ou une molécule de solvant.
- La répartition est supposée aléatoire.

Ce réseau permet le calcul de la variation de l'énergie libre de mélange, ce qui introduit deux nouveaux paramètres :

- $\chi$  : paramètre de Flory-Huggins, caractéristique des interactions polymère/solvant.
- $\chi_s$  : paramètre d'adsorption différentielle, caractéristique des interactions polymère/surface. Il correspond à l'énergie libre d'échange des segments de polymère avec les molécules de solvant à la surface.

L'utilisation de l'approximation de Bragg-William pour des solutions diluées conduit aux théories de champ moyen.

### ***Les théories de champ moyen***

Les premières théories de champ moyen (notamment celle de Roe) utilisent l'hypothèse simplificatrice selon laquelle chacun des segments de la chaîne est équivalent, quelle que soit sa distance par rapport à la surface [61, 62, 63].

Ainsi cette théorie ne donne aucune information détaillée sur la conformation des chaînes car elle ne distingue pas les chaînes adsorbées des chaînes libres dans la solution.

C'est pourquoi J.M.H.M. Scheutjens et G.J. Fleer proposent une théorie dans laquelle la fonction de partition  $Q$  n'est plus écrite en termes de concentration en segments individuels, mais en termes de concentration en conformations de la chaîne (trains, boucles, queues).

#### **2. 2. 2. Théorie de J.M.H.M. Scheutjens et G.J. Fleer**

J.M.H.M. Scheutjens et G.J. Fleer évaluent la fonction de partition  $Q$  pour un mélange de chaînes de polymère et de molécules de solvant à proximité d'une interface à partir de l'approximation de Bragg-William [64, 65, 66].

La compétition entre les segments de polymère et les molécules de solvant ainsi que les interactions polymère/surface et solvant/surface sont décrites par les paramètres  $\chi$  et  $\chi_s$ .

Comme on l'a vu plus haut, ils ne font pas d'hypothèse simplificatrice sur la contribution égale de tous les segments à la densité de la couche. Ils considèrent les chaînes comme des séquences connectées de segments.

En différenciant la fonction de partition par rapport au nombre de chaînes ayant une conformation particulière (trains, boucles, queues), ils obtiennent une expression permettant de retrouver la quantité de segments dans chaque conformation à l'équilibre.

La distribution en taille de ces trains, boucles et queues est calculée grâce à une procédure matricielle introduite par Dimarzio et Rubin [67].

Les expressions de l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée ( $\delta_m$ ), la quantité adsorbée ( $\Gamma$ ), le recouvrement de la surface de l'adsorbant ( $\theta$ ,  $\theta$  comparable à  $\Gamma^r$ , quantité adsorbée sous forme de trains, mais sans unité pour sa valeur théorique), la fraction liée ( $p$ ) sont données en fonction du paramètre d'adsorption différentielle ( $\chi_s$ ), de la fraction volumique de polymère au coeur de la solution ( $\varphi^c$ ) et de la longueur de la chaîne ( $r$ ), pour différentes valeurs de  $\chi$ .

Une description détaillée de la structure de la couche de polymère adsorbé peut être donnée :

- **Cas (limite) des solutions extrêmement diluées** : la théorie se limite alors aux modèles proposés pour des chaînes isolées à proximité d'une surface.
- **Cas des solutions diluées** : la compétition entre les molécules adsorbées est forte, seule une petite fraction des segments trouve une place à la surface. Quand la taille des trains diminue, les boucles s'agrandissent et la taille des queues devient considérable. Jusqu'à 20% des segments de la chaîne peut se retrouver dans des queues pendantes. Ainsi ce sont les queues qui déterminent en grande partie l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée. Ce résultat n'avait jamais été démontré par les théories précédentes.
- **Cas des solutions semi-diluées** : cette fois plus de 20% des segments peut se retrouver dans les queues. Ces queues représentent alors environ 15% de la longueur de la chaîne.
- **Cas des solutions concentrées** : les queues deviennent si longues qu'elles contiennent les 2/3 des segments appartenant aux chaînes adsorbées. Les molécules en contact avec la surface sont formées de trois parties égales : deux longues queues et une partie centrale dans laquelle de très courts trains alternent avec de longues boucles.

Cette théorie a été étendue au cas de l'adsorption de copolymères [68, 69] . Cela a permis de formuler un nouveau modèle pour l'adsorption de copolymères bloc, d'évaluer la structure de la couche adsorbée, de déterminer l'effet de la composition de la chaîne sur la quantité adsorbée et l'épaisseur de la couche, enfin de comprendre l'effet, sélectif ou non, du solvant [70] .

### 2. 2. 3. Théorie de P.G. de Gennes

La théorie de P.G. de Gennes appartient aux "théories des lois d'échelle" de l'adsorption des polymères [71, 72, 73] .

Elle exprime la dépendance de la concentration en polymère vis-à-vis de propriétés statiques telles que la pression osmotique et le rayon de giration de la chaîne de polymère ( $R_g$ ) .

Cette théorie a été développée pour prendre en compte les fluctuations de la concentration en segments quand la répulsion des segments est forte et que les chaînes de la solution ne se chevauchent pas.

Les interactions pelotes/pelotes deviennent importantes pour  $\phi_{ov}$ .  $\phi_{ov}$  correspond à la fraction volumique pour laquelle le volume entier de la solution est presque égal à celui des pelotes. Elle représente donc la limite entre régime dilué et régime semi-dilué (dans un bon solvant) .

Elle est exprimée suivant l'équation (8) , en considérant la fraction volumique correspondant à N segments de longueur l, dans une sphère de rayon  $R_g$  :

$$\varphi_{ov} \approx \frac{(p.v)^{-3/5}}{N^{-4/5}} \quad (8)$$

p : paramètre de rigidité de la chaîne

v : paramètre de volume exclu

La solution semi-diluée est représentée par un réseau, de taille moyenne de maille correspondant à la longueur de corrélation du polymère  $\xi$ .

L'équation (8) devient :

$$\frac{\xi}{l} \approx (p.v)^{-1/2} \cdot \varphi^{-3/4} \quad (9)$$

La fraction volumique  $\varphi(z)$  diminue quand z augmente, donc  $\xi(z)$  augmente avec z.

A grande distance (c'est à dire au coeur de la solution) :

$$\xi^c \approx l \cdot (\varphi^c(z))^{-3/4} \quad (10)$$

$\xi^c$  : longueur de corrélation du polymère au coeur de la solution

L'idée centrale de cette théorie, introduite par P.G. de Gennes, est que l'adsorption est autosimilaire, c'est à dire que  $\xi^c \approx z$ , d'où l'expression de la fraction volumique  $\varphi(z)$  , dans la région diluée et pour un bon solvant :

$$\varphi(z) \approx \left(\frac{l}{z}\right)^{-3/4} \quad (11)$$

C'est une loi d'échelle : sans coefficient numérique et avec une puissance non entière.

Ainsi, dans le cas de solutions semi-diluées et de longues chaînes flexibles linéaires, P-G. de Gennes propose le profil de concentration présenté dans la figure 1. 8. :

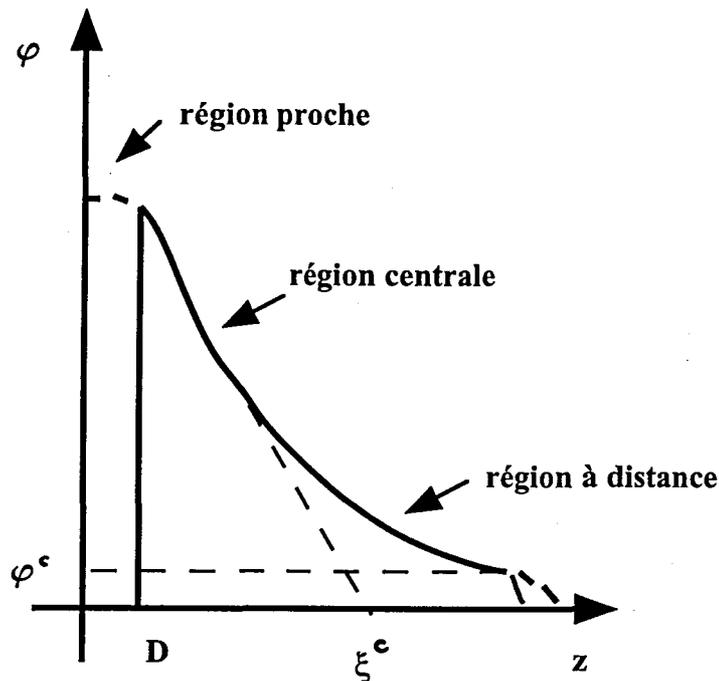


Figure 1. 8. : représentation schématique de la couche de polymère adsorbé  
(théorie de P.G. de Gennes)

Ce profil est divisé en trois régions :

- **La région proche ( $z < D$ )** : dans ce cas la fraction volumique diminue très peu quand  $z$  augmente. Cette région est dominée par les interactions segments/surface. Egalement appelée "domaine des trains", son épaisseur ( $D$ ) est de l'ordre de la taille d'un segment de polymère.
- **La région centrale ( $D < z < \xi^c$ )** : pour cette région l'évolution de la fraction volumique est décrite par l'équation (9) . Les molécules adsorbées forment un réseau de chaînes entrelacées (boucles) .
- **La région à distance** : la fraction volumique en polymère diminue rapidement, jusqu'à sa valeur au coeur de la solution.  
P-G de Gennes préconise une évolution exponentielle pour ce régime dominé par des grandes boucles et des queues.

#### 2. 2. 4. Résultats théoriques

En conclusion de ce bref exposé des théories d'adsorption, nous exposons quelques résultats issus essentiellement des théories de Scheutjens et Fleer [74, 75, 76] .

### *Influence du poids moléculaire et de la qualité du solvant sur la quantité adsorbée*

Des hauts poids moléculaires donnent des valeurs de la quantité adsorbée assez élevées, mais la façon dont la quantité adsorbée varie avec le poids moléculaire dépend de la qualité du solvant. Cette influence du poids moléculaire et du solvant est illustrée dans la figure 1. 9. .

Cette figure représente le recouvrement théorique de la surface ( $\theta$ ) en fonction de la fraction volumique au coeur de la solution à l'équilibre ( $\varphi_{\text{eq}}^c$ ), pour différentes longueurs de chaînes ( $r$ ).

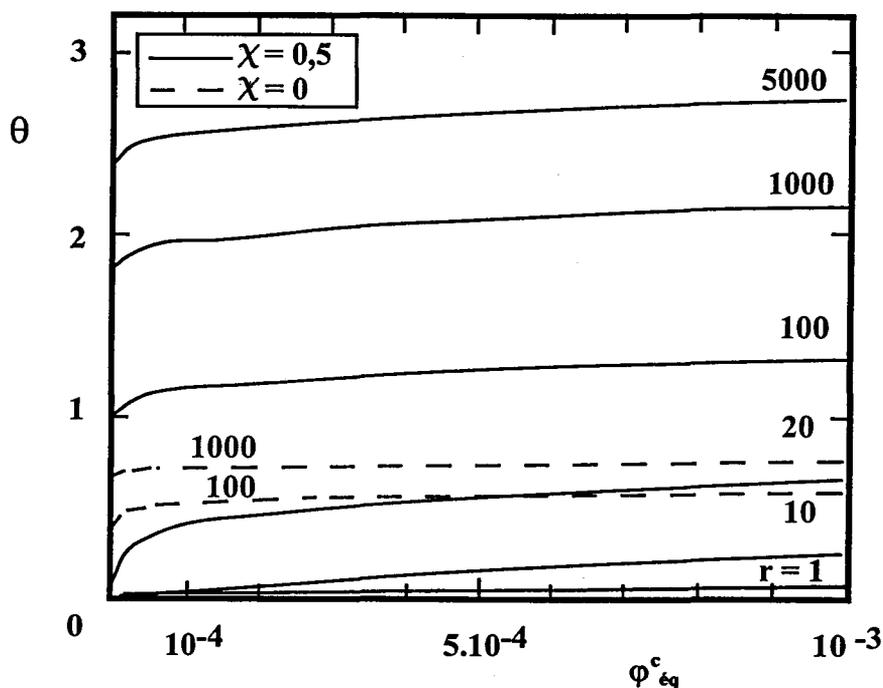


Figure 1. 9. : isothermes d'adsorption théoriques  
 ( $\chi_s=1$ ,  $\chi=0,5$  et  $\chi=0$ )

- Dans la cas du solvant thêta ( $\chi=0,5$ ) : les oligomères ( $r=1$ ) s'adsorbent faiblement. Pour des chaînes plus longues, les isothermes retrouvent un type haute-affinité, avec un pseudo-plateau à peu près horizontal sur une grande gamme de concentration. En fait dans les solvants thêta et les mauvais solvants, la quantité adsorbée augmente sans limite avec le poids moléculaire.

- Dans le cas d'un bon solvant ( $\chi=0$ ) : les quantités adsorbées sont plus faibles pour des longueurs de chaîne identiques. Cependant l'influence de la longueur de la chaîne est moins prononcée.

Quand le poids moléculaire augmente fortement, la valeur de la quantité adsorbée au niveau du plateau de l'isotherme d'adsorption devient indépendante de la longueur de la chaîne.

Remarque : la quantité adsorbée tracée en fonction du logarithme du poids moléculaire donne une droite dont la pente est représentative de la qualité du solvant.

Dans le cas d'un échantillon polydisperse, en raison de la grande affinité des longues chaînes pour le support, il y a donc adsorption préférentielle de celles-ci, et déplacement des plus petites [77].

Dans ce cas, les isothermes d'adsorption ont tendance à s'arrondir, il n'y a pas d'augmentation abrupte de la quantité adsorbée comme dans le cas d'un isotherme de type haute-affinité. C'est un isotherme de type faible-affinité.

### ***Influence du poids moléculaire et de la quantité adsorbée sur la fraction liée***

L'influence de la longueur de la chaîne et de la quantité adsorbée sur la fraction liée a été mise en évidence :

- A partir d'une certaine valeur de la quantité adsorbée (du recouvrement de la surface), la fraction liée diminue. Il y a diminution de la proportion relative de trains.
- La fraction liée dépend peu de la longueur de la chaîne, soit de la masse moléculaire.

### ***Structure et épaisseur de la couche adsorbée***

La fraction volumique en fonction de la distance à l'interface est souvent représentée afin d'évaluer la structure de la couche de polymère adsorbé.

La figure 1. 10 est caractéristique de l'adsorption de longues chaînes de polymère (homodisperse) . Elle représente la fraction volumique  $\varphi(z)$  pour une chaîne de  $r=5000$  et  $\varphi^c=10^{-3}$  :

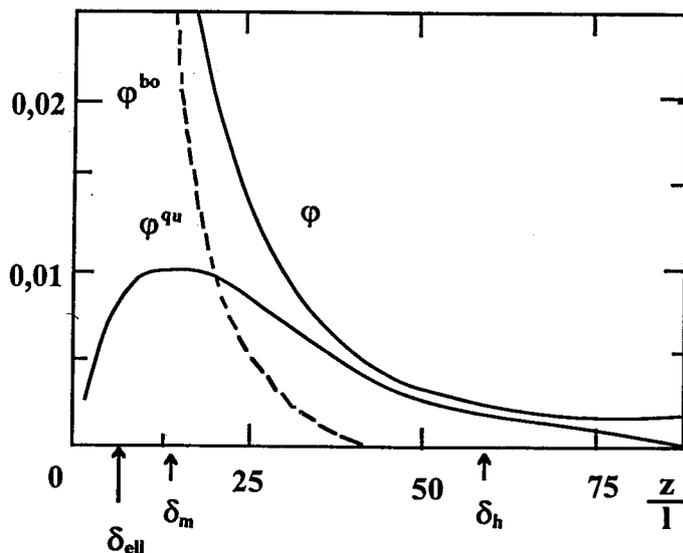


Figure 1. 10. : profils de fraction volumique théoriques ( $l$ =taille d'un site du réseau,  $\chi_s=1$  et  $\chi=0,5$ ),  $\varphi < 0,025$

On distingue  $\varphi^t$ ,  $\varphi^{bo}$ ,  $\varphi^{qu}$  les fractions volumiques de segments sous forme de trains, de boucles et de queues. Mais la valeur de  $\varphi^t$  est trop élevée pour figurer sur ce schéma. Dans la région la plus concentrée : les boucles dominent le profil de la couche adsorbée. Dans la région la plus diluée, seules les queues contribuent au profil.

Dans ce cas précis, les calculs théoriques permettent d'estimer les proportions en boucles, queues et trains :

- 25% de segments sont sous forme de trains
- 61% de segments sont sous forme de boucles
- 14% de segments sont sous forme de queues

Les profils de la figure 1. 10. sont complétés par les estimations de l'épaisseur de la couche adsorbée :

- $\delta_{ad}$  et  $\delta_m$  (épaisseurs déterminée par ellipsométrie, moyenne) sont principalement déterminées par les boucles.
- $\delta_h$  (épaisseur hydrodynamique) mesure plutôt l'extension des queues.

### ***Cas de la déplétion***

Scheutjens et Fleer ainsi que de Gennes se sont penchés sur le cas de la déplétion. Ils ont évalué l'évolution du profil de la densité de segments et la quantité adsorbée négativement.

Dans ce cas les pelotes statistiques de polymère se tiennent éloignées de la surface pour des raisons entropiques. Elles ne peuvent pas se déployer, une couche "déficitaires en segments" se développe. Mais ce phénomène est très difficile à caractériser par des méthodes expérimentales directes.

## **2. 3. Comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux**

Quelques résultats expérimentaux puisés dans la très vaste littérature concernant les phénomènes d'adsorption de polymères sont présentés.

Les résultats se limitent à l'adsorption physique d'un homopolymère en solution, sur une surface solide, et sont comparés à ceux obtenus par Scheutjens et Fleer. En effet, les résultats théoriques basés sur des lois d'échelle sont difficilement corrélables aux valeurs expérimentales. La comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux est possible d'un point de vue qualitatif. La comparaison numérique des résultats n'est pas possible car les théories ont été évaluées à partir de réseaux. Il y a donc un problème d'échelle entre théorie et réalité, les données théoriques étant souvent exprimées sans unité.

### **2. 3. 1. La quantité adsorbée**

Une étude très complète du système **Poly(VinylPyrrolidone) ou PVP/silice/eau ou dioxane** a été effectuée par diverses techniques expérimentales [78, 79].

Elle met en évidence l'influence du poids moléculaire, de la polydispersité et de la taille des molécules de solvant.

La figure 1. 11. représente les isothermes d'adsorption obtenus dans le dioxane ( $\chi=0,49$ ) : quantité adsorbée ( $\Gamma$ ) en fonction de la concentration en segments de polymère au coeur de la solution, à l'équilibre ( $c^c_{eq}$ ), pour différentes masses moléculaires moyennes en poids ( $\overline{M}_P$ ) :

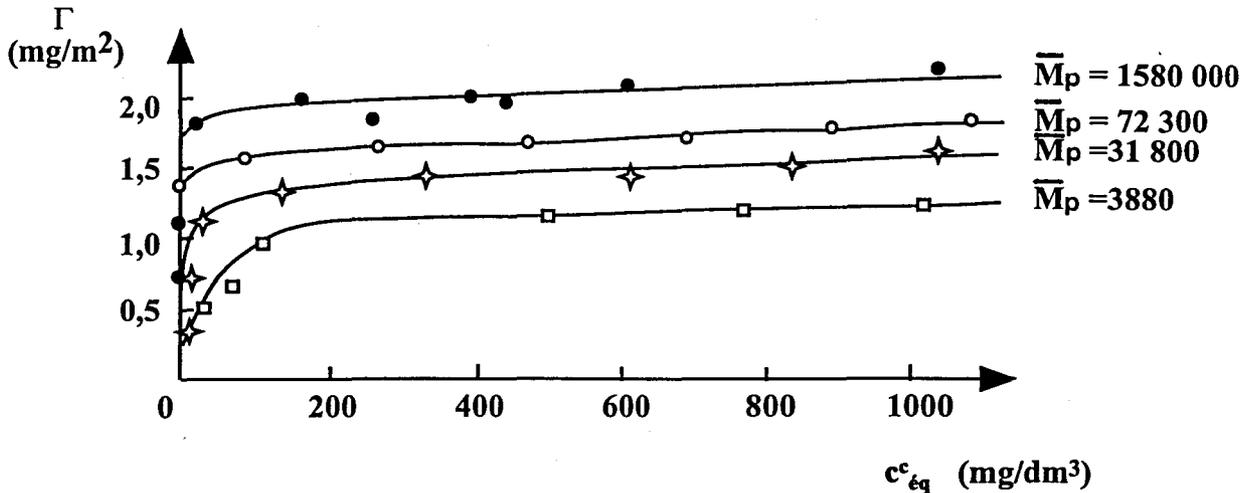


Figure 1. 11. : isothermes d'adsorption expérimentaux (poly(vinylpyrrolidone)/silice/dioxane)

Les isothermes (ceux dans l'eau ( $\chi=0,48$ ) présentent les mêmes tendances) sont de type haute-affinité. Comme cela est prévu par la théorie, la quantité adsorbée augmente avec la masse moléculaire (Figure 1. 9. ) .

De plus, les auteurs ont montré que l'adsorption d'une solution bimodale (solution contenant des grandes et des petites masses moléculaires) est également en accord avec les résultats théoriques. La forme de l'isotherme est modifiée : il s'arrondit, caractéristique de la compétition entre petites et grosses molécules.

En traçant la quantité adsorbée en fonction du logarithme de la masse moléculaire, les auteurs ont trouvé les résultats suivants, pour  $c^e_{\text{eq}}=800\text{mg/dm}^3$  (figure 1. 12. ) :

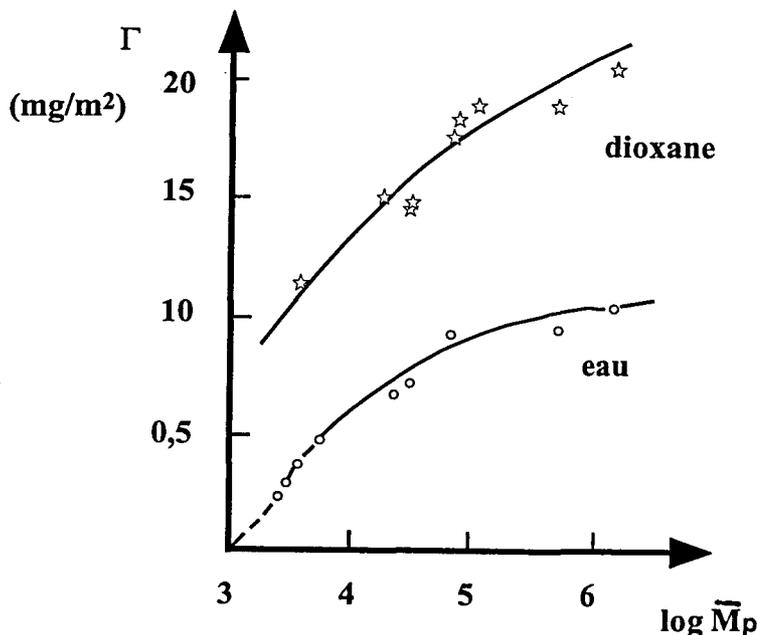


Figure 1. 12. : quantité adsorbée expérimentale en fonction du logarithme de la masse moléculaire (poly(vinylpyrrolidone)/silice/dioxane)

- La dépendance quasi-linéaire obtenue est en accord avec la théorie. Mais la pente de la droite doit être caractéristique de la qualité du solvant.

Or, pour le système considéré,  $\chi(\text{eau})$  est très proche de  $\chi(\text{dioxane})$ . Les auteurs attribuent ce phénomène à la différence de volume moléculaire des molécules de solvant.

- De plus, les quantités adsorbées pour les faibles masses moléculaires sont très différentes pour l'eau et le dioxane. La théorie suggère, dans ce cas, de relier cette différence au paramètre  $\chi_s$ .

Ils envisagent d'ailleurs de modifier les modèles théoriques, afin de prendre en compte ce phénomène.

### 2. 3. 2. La fraction liée

L'évolution de la fraction liée ( $p$ ) en fonction de la quantité adsorbée ( $\Gamma$ ) est représentée dans la figure 1. 13., dans le cas du système PVP/silice/eau.

Les mesures ont été faites par Résonance Magnétique Nucléaire [80] :  $p^{\text{RMN}}$  et par Résonance Paramagnétique Electronique [81] :  $p^{\text{RPE}}$  (par greffage de marqueurs de spins sur la PVP).

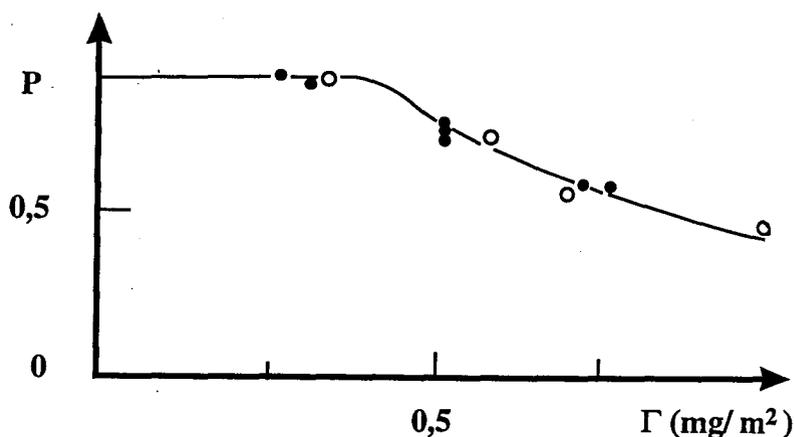


Figure 1. 13. : fractions liées expérimentales en fonction de la quantité adsorbée  
● :  $p^{\text{RPE}}$ , ○ :  $p^{\text{RMN}}$  (poly(vinylpyrrolidone)/silice/eau)

- L'allure de la courbe est en accord avec les résultats théoriques : la fraction liée diminue à partir d'une certaine quantité de polymère adsorbé.

- Ainsi, pour  $\Gamma > 0,5 \text{ mg/m}^2$ , la proportion relative de trains diminue. Il y a davantage de boucles et de queues qui apparaissent.

- La PVP passe donc d'une configuration assez aplatie à une configuration moins plane, avec des boucles et des queues qui s'étendent dans la solution.

L'effet de la qualité du solvant a été évaluée dans une autre étude du système **PVP/silice/eau** [82]. Les valeurs de  $p^{RPE}$  ont été mesurées en fonction de la concentration en sel, sel qui a été rajouté progressivement à la solution.

Quand la concentration en sel augmente, il y a diminution de la solubilité de la PVP et  $p^{RPE}$  a tendance à augmenter (pour une quantité adsorbée constante).

Il y a alors davantage de sites occupés en surface, le polymère a tendance à prendre une configuration plus aplatie.

Les valeurs expérimentales de  $p$  suivent les allures des prédictions théoriques. Mais les valeurs numériques de  $p$  varient d'une technique de caractérisation à une autre (RMN, IR, microcalorimétrie), comme le montrent les résultats de différents auteurs.

En effet, dans le cas du système **PVP/silice/eau** présenté ci-dessus :

- $p^{RMN}$ ,  $p^{RPE}$  présentent des valeurs comprises entre 0,5 et 0,9 [80, 81] ;
- $p^{cal}$  est également comprise entre 0,5 et 0,9 [79] ;
- mais  $p_{IR} < 0,5$  [79].

La bonne corrélation entre  $p^{RMN}$  et  $p^{RPE}$  vérifie que le marqueur de spin greffé chimiquement ne modifie pas la mobilité des chaînes.

La microcalorimétrie conduit à des résultats raisonnables, mais surtout pour des chaînes de polymère relativement courtes.

Les effets de dégagement de chaleur au cours de l'adsorption des longues chaînes sont des phénomènes à longue cinétique, qui ne sont pas décelables.

Les faibles valeurs de  $p^{IR}$  sont probablement dues au fait que la spectroscopie IR est une technique incapable de détecter les segments trains qui interagissent avec la surface par des mécanismes autres que des liaisons de type hydrogène.

### 2. 3. 3. Structure et épaisseur de la couche adsorbée

La technique de la diffusion des neutrons aux petits angles a permis d'évaluer le profil de fraction volumique pour le système **poly(éthylèneoxyde)/poly(styrène) latex deutéré/eau** pour différentes températures, comme le montre la figure 1. 14.: fraction volumique ( $\phi$ ) en fonction de la distance à l'interface ( $z$ ), pour  $T=27, 40$  et  $71^\circ\text{C}$  [83].

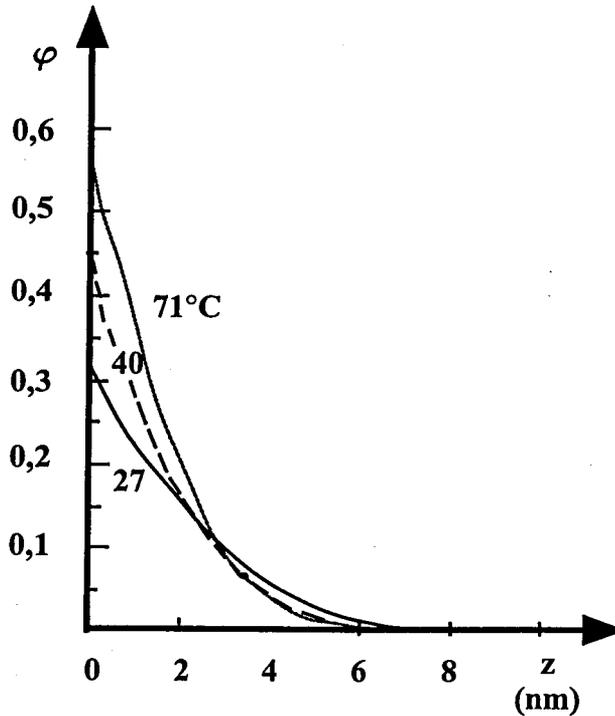


Figure 1. 14. : profils de fraction volumique expérimentaux, en fonction de la température (poly(éthylèneoxyde)/poly(styrène) latex deutéré/eau)

- L'évolution des courbes expérimentales est proche de celles des courbes théoriques.
- Quand la température augmente, l'eau devient un moins bon solvant du poly(éthylèneoxyde) ( $\chi$  augmente), ce qui explique les plus grandes valeurs de  $\varphi$ .
- De ces profils les auteurs ont déduit une valeur de  $\delta_m$  (épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé, principalement déterminée par les boucles) comprise entre 2 et 3nm.

Pour le même système, l'épaisseur hydrodynamique caractéristique de l'extension des queues a ensuite été mesurée pour différentes masses moléculaires de poly(éthylèneoxyde), par viscosité [84].

Les auteurs ont tracé  $\delta_h$  en fonction de la quantité adsorbée ( $\Gamma$ ) pour différentes masses de poly(éthylèneoxyde), comme le montre la figure 1. 15 ( $T=27^\circ\text{C}$ ) :

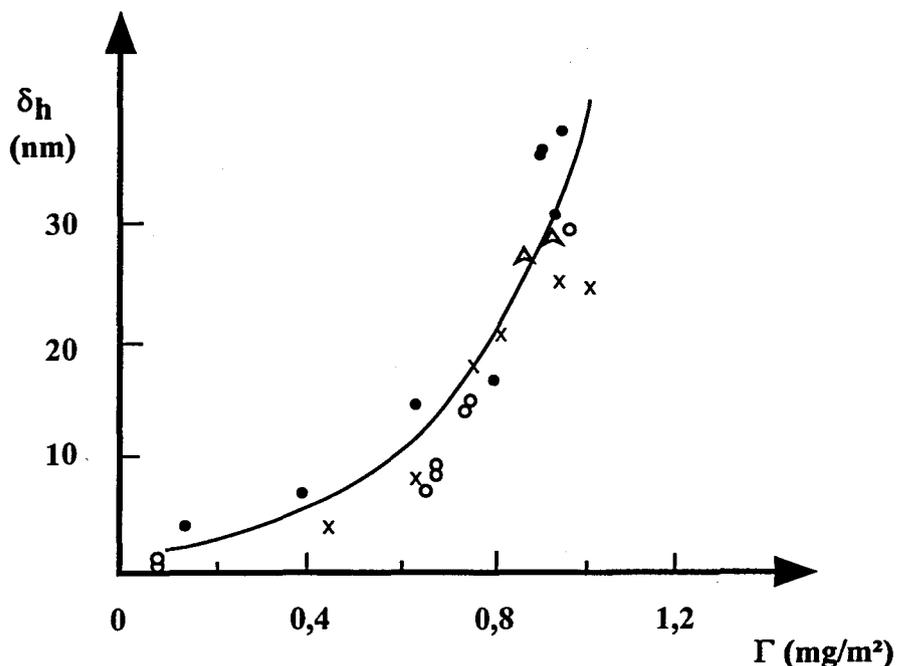


Figure 1. 15. : épaisseur hydrodynamique expérimentale en fonction de la quantité adsorbée (poly(éthylénoxyde) de différentes masses/poly(styrène) latex deutéré/eau)

Les résultats sont en accord avec ceux de la théorie :

- $\delta_h$  est faible quand l'adsorption est peu importante.
- Puis elle augmente fortement quand la quantité adsorbée augmente, caractéristique de la forte extension des queues.
- $\delta_h$  est indépendante du poids moléculaire, du moment que l'on se trouve sur le plateau de l'isotherme d'adsorption  $\Gamma = f(c)$  (sinon elle augmente) .

### 2. 3. 4. Conclusion

L'adsorption de polymères en solution sur une surface solide fait encore aujourd'hui l'objet de très nombreuses études, théoriques ou expérimentales.

D'un point de vue expérimental, ce sont les propriétés et les caractéristiques du polymère, du solvant et de la surface qui sont déterminantes. Les valeurs de la quantité adsorbée, de la fraction liée et de l'épaisseur de la couche dépendent fortement de la masse moléculaire et du caractère mono- ou polydisperse du polymère. Mais la qualité du solvant ainsi que la nature des interactions solvant/surface sont des paramètres tout aussi influents.

Les corrélations entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques de J.M.H.M. Scheutjens et G.J. Fleer permettent d'envisager la configuration (simplifiée) de chaînes de polymère à l'interface, grâce à l'évaluation de la valeur de la fraction liée :

- Pour de faibles quantités adsorbées, la valeur de  $p$  est assez élevée. Les chaînes présentent une configuration relativement aplatie, avec une grande fraction de segments immobilisés à la surface (trains) .

- Quand la quantité augmente, la valeur de  $p$  diminue. Les boucles et les queues se développent. Les queues peuvent grandir et se repousser, ou se toucher sans se chevaucher.

Les caractéristiques géométriques et chimiques de la surface sont également importantes. La rugosité et la porosité, ainsi que la nature des groupements chimiques et leur distribution à la surface vont influencer l'adsorption du polymère.

C'est pourquoi nous présentons dans le paragraphe suivant quelques exemples concernant principalement l'adsorption de polymères sur des gels de silice.

### **3. L'adsorption de polymères sur des gels de silice**

#### **3. 1. Modification des gels de silice**

La modification des gels de silice par des polymères est un procédé très utilisé, notamment en Chromatographie Liquide car elle permet de passiver les gels de silice.

En effet, lors des utilisations des gels en chromatographie, des interactions non spécifiques entre les silanols, la phase mobile et les composés à analyser doivent être évitées.

Il existe deux méthodes de passivation des gels de silice : le **greffage chimique** et l'**adsorption**.

##### **3. 1. 1. Greffage chimique**

Cette méthode consiste à greffer de manière covalente des polymères (mais aussi des chaînes alkyles ou des organosilanes) sur les silanols accessibles des gels de silice.

Le greffage ne fait intervenir aucun phénomène d'adsorption, cependant il nous paraît utile de l'évoquer car c'est par ce procédé que sont préparées plus de 80% des phases stationnaires commerciales en Chromatographie Liquide.

Un des paramètres importants est le taux de greffage. Il dépend de la nature chimique et de l'encombrement stérique du greffon, ainsi que de la méthode de greffage.

Cependant il est relativement faible : de 20 à 50%. Il reste donc une fraction importante de silanols libres, qui peuvent encore modifier les propriétés de la phase stationnaire [85] .

De plus les ligands peuvent être affectés par des phases mobiles fortement acides ou basiques, créant de nouveaux silanols à la surface des gels.

### **3. 1. 2. Adsorption**

Cette méthode consiste à déposer (adsorber) sur le gel de silice un polymère généralement linéaire et hydrosoluble, présentant une forte énergie d'adsorption, et si possible chimiquement actif ("vivant") afin de pouvoir lui faire subir ultérieurement des modifications (réticulation, fonctionnalisation ...). L'adsorption du polymère se fait sans liaisons entre la silice et les groupes réactifs du polymère. Elle met en jeu des liaisons faibles (de type hydrogène, ionique ...).

C'est cette méthode qui a été utilisée pour la synthèse de nos supports silice/polyamine (synthèse décrite dans le Chapitre 2), d'où l'utilité de bien connaître les caractéristiques de l'adsorption de polymères sur une surface solide.

Nous évoquons dans le paragraphe suivant quelques travaux bibliographiques concernant exclusivement les silices enrobées : les caractéristiques de l'interface silice/polymère et quelques exemples d'utilisation en chromatographie.

## **3. 2. Caractéristiques et utilisation des gels de silice modifiés**

### **3. 2. 1. L'interface silice/polymère**

L'étude bibliographique sur l'adsorption des polymères a montré qu'il existe de nombreux travaux concernant la conformation des polymères à la surface de différents supports tels que la silice.

Le polymère est représenté comme une succession de trains, boucles et queues. Cependant il existe peu d'études sur la nature exacte des liaisons formées entre les fonctions chimiques du polymère et celles de la surface solide (liaisons qui permettent la formation des trains).

En général les auteurs supposent la formation de liaisons de type hydrogène entre les silanols (dans le cas d'un support silice) et les groupes fonctionnels du polymère.

Une étude en spectroscopie IR sur l'adsorption de la poly(4-vinylpyridine) sur des particules de silice dans le nitroéthane a été réalisée [86].

Le déplacement des bandes attribuées aux silanols libres permet aux auteurs de supposer la formation de liaisons de type hydrogène entre les atomes d'azote du cycle pyridine et les silanols.

Une autre étude IR concerne l'adsorption de copolymères diméthacrylamide-glycidyl acrylate sur des particules de silice (dans le chloroforme). Elle met en évidence le déplacement des bandes du groupe ester et du groupe amide du copolymère, ainsi que celui de la bande des silanols.

De plus, le calcul des fractions liées  $p^R$  des deux motifs du copolymère permet de voir que l'adsorption se fait préférentiellement pour le motif diméthacrylamide [87].

Cependant, le phénomène d'adsorption peut mettre en jeu d'autres types de liaisons entre les groupes réactifs : liaison ionique, Van der Waals ...

C'est ce que des auteurs ont montré grâce à l'étude de l'adsorption du poly(éthylèneoxyde) sur silice, dans l'eau [88] .

Les silanols isolés constituent bien les principaux sites d'adsorption, mais l'adsorption est favorisée si les régions entre les sites sont hydrophobes (groupements siloxane ou méthyle) , et défavorisée si les régions entre les sites d'adsorption sont hydratés (et si la surface est ionisée) . Cette combinaison de liaisons de type hydrogène et d'associations de type hydrophobe a également été mise en évidence pour l'adsorption de la poly(vinylpyrrolidone) sur silice dans l'eau [89] .

### **3. 2. 2. Quelques exemples d'utilisation**

On peut citer les travaux réalisés sur des gels de silice enrobés de poly(éthylènimine) : ces gels sont utilisés en chromatographie d'échange d'ions et d'exclusion sur des protéines [90, 91] .

Le lavage du gel enrobé de poly(éthylènimine) avec du méthanol permet de réduire la quantité de polymère adsorbé à une monocouche, qui est ensuite réticulée. Cela permet d'assurer une bonne stabilité au support et améliore la diffusion du soluté [92] .

Des billes de silice enrobées de poly(vinylpyrrolidone) sont utilisées en chromatographie d'exclusion des protéines et en chromatographie d'adsorption pour l'élimination des phénols. Le recouvrement de la silice par la poly(vinylpyrrolidone) présente une meilleure homogénéité et une plus grande stabilité qu'une phase stationnaire obtenue en greffant par silanisation des unités pyrrolidone [93, 94] .

Des billes enrobées de copolymères n-vinylpyrrolidone-chloroformiate de vinyl avec des ligands greffés sur le motif chloroformiate permettent l'étude de protéines en chromatographie d'échanges d'ions et d'exclusion stérique (par exemple : le greffage de l'acide aminométhane sulfonique permet l'étude de la  $\beta$ -lactoglobuline et du sérum albumine de bœuf) [95, 96].

Des polysaccharides (dextrane, cellulose, agarose) sont également utilisés pour la préparation de supports de chromatographie d'exclusion stérique, de chromatographie d'affinité [97, 98] .

Au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire a été entreprise la synthèse de nouvelles phases stationnaires constituées de silices enrobées de polyamines fonctionnalisées par la  $\beta$ -cyclodextrine. Ces nouvelles phases stationnaires permettent de séparer des dérivés disubstitués du benzène (nitrophénol, crésol ...) et d'autres molécules telles que la caféine, l'indométhacine ... en CLHP [99] .

### **3. Conclusion**

Cette étude bibliographique a permis, tout d'abord, de situer les gels de silice poreuse utilisés en chromatographie liquide parmi les différents types de silice.

Les travaux concernant la silice sont très nombreux. On retiendra que le principal processus de fabrication des gels de silice poreuse est la procédure sol-gel. Elle conditionne les propriétés et les structures en masse et en surface des gels de silice.

Ensuite, nous avons présenté l'adsorption de polymères sur une surface solide. Il existe de nombreuses théories et études expérimentales, mais la confrontation entre résultats théoriques et expérimentaux est parfois limitée.

Enfin, nous avons décrit quelques supports : "silices enrobées de polymères".

Dans la plupart des travaux réalisés sur ce sujet, les auteurs décrivent la conformation du polymère à l'interface solide/liquide en termes de trains, boucles et queues, comme le proposent les théories.

Mais les études concernant la caractérisation des liaisons formées entre la surface de la silice et les groupes fonctionnels du polymère sont rares.

Pourtant il nous paraît important de bien connaître le type de liaison formé, car cette liaison est à l'origine de la formation des trains et va conditionner l'homogénéité de la couche de polymère adsorbé.

Un autre paramètre conditionne le phénomène d'adsorption : il s'agit de la texture poreuse des billes. Bien connaître le système poreux mais également la structure microscopique va permettre de mieux comprendre comment le polymère se répartit dans les pores.

Ce sont tous ces aspects que nous avons étudiés dans les chapitres suivants.

## **4. Références bibliographiques**

- [1] : R.K. ILER, *The Chemistry of Silica*, Ed. Wiley Interscience, New York (1979)
- [2] : K.K. UNGER, *Porous Silica*, Ed. Elsevier, Amsterdam (1979)
- [3] : C.J.G. VAN DER GRIFT, J.W. GEUS, H. BARTEN, R.G.I. LEFERINK, J.C. VAN MILTENBURG, A.T. DEN OUDEN, *Characterization of Porous Solids*, Ed. K.K. UNGER et al., Amsterdam, 619 (1988)
- [4] : M.M. DUBININ, *Journal of Colloid and Interface Science*, **23**, 487 (1967)
- [5] : H.M. KERCH, F. COSANDEY, R.A. GERHARDT, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **152**, 18 (1993)
- [6] : L. MASCIA, *TRIP*, **3(2)**, 61 (1995)
- [7] : H. SCHMIDT, H. SCHOLZE, A. KAISER, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **63**, 1 (1984)
- [8] : S. SAKKA, K. KAMIYA, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **48**, 31 (1982)
- [9] : K.K. UNGER, B. SCHARF, *Journal of Colloid and Interface Science*, **55(2)**, 377 (1976)
- [10] : M. HANDKE, W. MOZGAWA, *Vibrational Spectroscopy*, **5**, 75 (1993)
- [11] : A.J. PITCOK, *American Ceramic Society Bulletin*, **72(6)**, 112 (1993)
- [12] : S.W. BARBER, *The Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces*, Proceedings of the International Topical Conference Yorktown Heights, New York, Ed. Sokrates (Pergamon), 139 (1978)
- [13] : B. HIMMEL, T. GERBER, H. BURGER, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **91**, 122 (1987)
- [14] : J. FRAISSARD, B. IMELIK., *Journal de Chimie Physique*, **59**, 415 (1962)
- [15] : A.P. LEGRAND ET AL., *Advances in Colloid and Interface Science*, **33**, 91 (1990)
- [16] : B.A. MORROW, A.J. Mc FARLAN, *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 1395 (1992)
- [17] : D.L. WOOD, E.M. RABINOVICH, *Applied Spectroscopy*, **43(2)**, 263 (1989)
- [18] : A.P. LEGRAND, H. TAIBI, H. HOMMEL, P. TOUGNE, S. LEONARDELLI, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **155**, 122 (1993)
- [19] : A.P. LEGRAND, H. HOMMEL, H. TAIBI, J.L. MIQUEL, P. TOUGNE, *Colloids and Surfaces*, **45**, 391 (1990)
- [20] : B.A. MORROW, I.D. GAY, *The Journal of Physical Chemistry*, **92(20)**, 5569 (1988)
- [21] : S. LEONARDELLI, L. FACCHINI, C. FRETIGNY, P. TOUGNE, A.P. LEGRAND, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 6412 (1992)
- [22] : I.S. CHUANG, D.R. KINNEY, G.E. MACIEL, *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 8695 (1993)
- [23] : P.C. VERSAUD, Z.EL RASSI, M. PORTHAUT, *Analisis*, **6(3)**, 98 (1978)

- [24] : S.P. ZHDANOV, L.S. KOSHELEVA, T.I. TITOVA, *Langmuir*, **3**, 960 (1987)
- [25] : J.D.F. RAMSAY, *Pure and Applied Chemistry*, **65(10)**, 2169 (1993)
- [26] : D.W. SINDORF, G.E. MACIEL, *The Journal of the American Chemical Society*, **105**, 1487 (1983)
- [27] : G.B. ALEXANDER, *Journal of Physical Chemistry*, **61**, 1563 (1957)
- [28] : R. ROSSET, M. LAUDE, A. JARDY, *Chromatographies en phase liquide et supercritique*, Ed. Masson, Paris (1991)
- [29] : I. CHOMA, A.L. DAWIDOWICZ, *Chromatographia*, **33(3/4)**, 122 (1992)
- [30] : A. BERTHOD, *Journal of Chromatography*, **542**, 1 (1991)
- [31] : J. KOHLER, D.B. CHASE, R.D. FARLEE, A.J. VEGA, J.J. KIRKLAND, *Journal of Chromatography*, **352**, 275 (1986)
- [32] : M. POLETTI, *Analisis Magazine*, **19(8)**, M33 (1991)
- [33] : R.E. MAJORS, *LC GC INT.*, **7(1)**, 8 (1994)
- [34] : M. LE PAGE, R. BEAU, J. DUCHENE, French Patent, N°1, **473**, 240 (1967)
- [35] : M. LE PAGE, A. DE VRIES, French Patent, N°1, **475**, 929 (1967)
- [36] : T. ALLEN, *Techniques de l'Ingénieur*, **10**, P1040 (1988)
- [37] : D.H. EVERETT, *Characterization of porous solids*, Ed. K.K. UNGER et al., Amsterdam, 1 (1988)
- [38] : D.K. EFREMOV, V.B. FENELONOV, *Pure and Applied Chemistry*, **65(10)**, 2209 (1993)
- [39] : R.W. RICE, *Journal of the American Ceramic Society*, **76(7)**, 1801 (1993)
- [40] : J. CHARPIN, B. RASNEUR, *Techniques de l'Ingénieur*, **10**, P1045 (1982)
- [41] : D. AVNIR, P. PFEIFER, *Nouveau Journal de Chimie-Communications*, **72** (1982)
- [42] : F. EHRBURGER-DOLLE, M. HOLZ, J. LAHAYE, *Pure and Applied Chemistry*, **65(10)**, 2223 (1993)
- [43] : B.B. MANDELROT, *Fractals*, Ed. Freeman, San Francisco (1977)
- [44] : F. GUERRI, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle N°1133, Université P. Sabatier de Toulouse (1992)
- [45] : E. COURTENS, R. VACHER, *Philosophical Magazine B*, **65(2)**, 347 (1992)
- [46] : J. PELOUS, M. FORET, A. CHOUGRANI, R. VACHER, *Philosophical Magazine B*, **65(2)**, 339 (1992)
- [47] : B. CHAMPAGNON, E. DUVAL, A. BOUKENTER, J. SERUGHETTI, J. DUMAS, *Diffusion and Defect Data*, **53-54**, 375 (1987)
- [48] : E. DUVAL, A. BOUKENTER, T. ACHIBAT, B. CHAMPAGNON, J. SERUGHETTI, J. DUMAS, *Philosophical Magazine B*, **65(2)**, 181 (1992)

- [49] : G. MARIOTTO, M. MONTAGNA, G. VILIANI, R. CAMPOSTRINI, G. CARTURAN, *Journal of Physics-C : Solid State Physics*, **21**, L797 (1988)
- [50] : J.L. ROUSSET, A. BOUKENTER, B. CHAMPAGNON, J. DUMAS, E. DUVAL, J.F. QUINSON, J. SERUGHETTI, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2**, 8445 (1990)
- [51] : N. TANAKA, K. KIMATA, T. ARAKI, H. TSUCHIYA, K. HASHIZUME, *Journal of Chromatography*, **544**, 319 (1991)
- [52] : J.M. DRAKE, J. KLAFTER, P. LEVITZ, *Science*, **251**, 1574 (1991)
- [53] : P. LEVITZ, *Images de la Physique (CNRS) : Physique des surfaces et interfaces*, 68 (1992)
- [54] : P. LEVITZ, G. EHRET, S.K. SIMHA, J.M. DRAKE, *The Journal of Chemical Physics*, **95(8)**, 6151 (1991)
- [55] : P. LEVITZ, J.M. DRAKE, J. KLAFTEN, *The Journal of Chemical Physics*, **89(8)**, 5224 (1988)
- [56] : G.J. FLEER, M.A. COHEN STUART, J.M.H.M. SCHEUTJENS, T. COSGROVE, B. VINCENT, *Polymers at interface*, Ed. Chapman et Hall, London (1993)
- [57] : E. JENKEL, B. RUMBACH, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **55**, 612 (1951)
- [58] : P.J. FLORY, *The Journal of Chemical Physics*, **10**, 51 (1942)
- [59] : R. SIMHA, H.L. FRISCH, F.R. EIRICH, *The Journal of Physical Chemistry*, **53**, 581 (1983)
- [60] : A. SILBERBERG, *The Journal of Physical Chemistry*, **66**, 1884 (1962)
- [61] : A. SILBERBERG, *The Journal of Chemical Physics*, **48**, 2835 (1968)
- [62] : C.A.J. HOEVE, *Journal of Polymer Science C*, **30**, 361 (1970)
- [63] : R.J. ROE, *The Journal of Chemical Physics*, **60(11)**, 4192 (1974)
- [64] : J.M.H.M. SCHEUTJENS, G.J. FLEER, *The Journal of Physical Chemistry*, **83(12)**, 1619 (1979)
- [65] : J.M.H.M. SCHEUTJENS, G.J. FLEER, *The Journal of Physical Chemistry*, **84(2)**, 178 (1980)
- [66] : G.J. FLEER, J.M.H.M. SCHEUTJENS, *Advances in Colloids and Interface Science*, **16**, 341 (1982)
- [67] : E.A. DIMARZIO, R.J. RUBIN, *The Journal of Chemical Physics*, **55**, 4318 (1971)
- [68] : O.A. EVERS, J.M.H.M. SCHEUTJENS, G.J. FLEER, *Macromolecules*, **23**, 5221 (1990)
- [69] : O.A. EVERS, J.M.H.M. SCHEUTJENS, G.J. FLEER, *The Journal of the Chemical Society, Faraday Trans.*, **86(9)**, 1333 (1990)
- [70] : B. VAN LENT, J.M.H.M. SCHEUTJENS, *Macromolecules*, **22**, 1931 (1989)
- [71] : P.G. DE GENNES, *Le Journal de Physique*, **37**, 1445 (1976)

- [72] : P.G. DE GENNES, *Macromolecules*, **14**, 1637 (1981)
- [73] : P.G. DE GENNES, *Macromolecules*, **15**, 492 (1982)
- [74] : M. KAWAGUCHI, A. TAKAHASHI, *Advances in Colloid and Interface Science*, **37**, 219 (1992)
- [75] : G.J. FLEER, J.M.H.M. SCHEUTJENS, *Advances in Colloid and Interface Science*, **16**, 341 (1982)
- [76] : M.A. COHEN STUART, T. COSGROVE, B. VINCENT, *Advances in Colloid and Interface Science*, **24**, 143 (1986)
- [77] : R.E. FELTER, L.N. RAY, *Journal of Colloid and Interface Science*, **32**, 349 (1970)
- [78] : M.A. COHEN STUART, G.J. FLEER, B.H. BIJSTERBOSCH, *Journal of Colloid and Interface Science*, **90(2)**, 310 (1982)
- [79] : M.A. COHEN STUART, G.J. FLEER, B.H. BIJSTERBOSCH, *Journal of Colloid and Interface Science*, **90(2)**, 321 (1982)
- [80] : K.G. BARNETT, T. COSGROVE, B. VINCENT, D.S. SISSONS, M. COHEN STUART, *Macromolecules*, **14**, 1018 (1981)
- [81] : I.D. ROBB, R. SMITH, *European Polymer Science*, **10**, 1008 (1974)
- [82] : A.T. CLARK, I.D. ROBB, R. SMITH, *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.*, **72(6)**, 1489 (1976)
- [83] : T. COSGROVE, T.L. CROWLEY, K. RYAN, J.R.P. WEBSTER, *Colloids and Surfaces*, **51**, 255 (1990)
- [84] : F. LAFUMA, K. WRONG, B. CABANE, *Journal of Colloids and Interface Science*, **143**, 1 (1991)
- [85] : J. KHOLER, D.B. CHASE, R.D. FARLEE, A.J. VEGA, J.J. KIRKLAND, *Journal of Chromatography*, **352**, 275 (1986)
- [86] : M. KAWAGUCHI, K. KAMIYA, A. TAKAHASHI, *Polymer Journal*, **14(7)**, 563 (1982)
- [87] : C. AMIEL, B. SEBILLE, *Journal of Colloid and Interface Science*, **149(2)**, 481 (1992)
- [88] : J. RUBIO, J.A. KITCHENER, *Journal of Colloid and Interface Science*, **57(1)**, 132 (1976)
- [89] : L. LETOT, Thèse d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1983)
- [90] : A.J. ALPERT, F.E. REGNIER, *Journal of Chromatography*, **185**, 375 (1979)
- [91] : S.H. CHANG, K.M. GOODING, F.E. REGNIER, *Journal of Chromatography*, **125**, 103 (1976)
- [92] : G. VANECEK, F.E. REGNIER, *Analytical Biochemistry*, **121**, 156 (1982)
- [93] : J. KOHLER, *Chromatographia*, **21(10)**, 573 (1986)
- [94] : G. SCHOMBURG, J. KOHLER, H. FIGGE, A. DEEGE, U.B. VOGELSANG, *Chromatographia*, **18(5)**, 265 (1984)

- [95] : M. ANSELME, S. CHOLIN, A. HAQUET, B. SEBILLE, J. PIQUION, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **6**, 1115 (1985)
- [96] : A. TOUHAMI, H. HOMMEL, A.P. LEGRAND, M.P. VIVARAT-PERRIN, B. SEBILLE, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **72**, 55 (1993)
- [97] : D. MULLER, F.L. ZHOU, S. KHAMLICH, J. JOZEFONVICZ, *Journal of Materials Science : Mater. Medecine*, **3**, 14 (1992)
- [98] : A. SERRES, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Institut Galilée, Paris Nord (1994)
- [99] : G. CRINI, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995)

**1<sup>ère</sup> Partie : Synthèse et caractérisation physico-chimique  
des supports silice / polyamine**

---

**Chapitre 2**

**Synthèse des supports silice / polyamine**

## Chapitre 2 : Synthèse des supports silice/polyamine

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse de nos supports silice/polyamine, autrement dit l'enrobage des gels de silice par des polymères.

Nous exposons tout d'abord les gels de silice choisis, ensuite les polymères utilisés, et enfin la technique de l'enrobage et les caractéristiques des gels enrobés.

### 1. Les gels de silice poreuse

#### 1. 1. Choix des gels de silice

Les gels de silice poreuse choisis sont des gels utilisés en Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP).

##### 1. 1. 1. Les gels de silice poreuse utilisés en CLHP

Les gels de silice poreuse utilisés en CLHP se présentent sous la forme de particules, généralement sphériques, de rayon poreux moyen variant de 60 à plus de 1000Å.

En CLHP analytique, le diamètre moyen des billes varie de 3 à 10µm, car des particules de petite taille améliorent les phénomènes de séparation.

Le diamètre peut atteindre 50µm dans le cas de la CLHP préparative, ce qui permet de diminuer le coût des phases stationnaires d'un facteur 10 (500 à 1000 F pour 10 grammes de silice analytique).

En général, les fournisseurs assurent la même qualité des phases, que ce soit d'un point de vue chimique que d'un point de vue distribution en taille des pores, distribution du volume poreux...

##### 1. 1. 2. Les gels de silice poreuse de cette étude

Les gels de silice couramment utilisés au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire proviennent de chez Merck (Nogent-sur-Marne, France). Ils se présentent sous la forme de particules sphériques de 10µm de diamètre, avec un rayon poreux moyen de 100 et 1000Å. Ils sont modifiés pour être utilisés en chromatographie analytique, en chromatographie d'adsorption, en chromatographie d'affinité [1, 2] ...

Pour notre étude, le choix des gels a été fait :

- En fonction des limites de résolution spatiale des techniques de caractérisation envisagées, comme la microscopie électronique à balayage, la microsonde Raman ...

Il a donc fallu envisager des billes de diamètre plus grand que celui des billes usuellement utilisées au laboratoire.

- En vue des applications traitement des eaux : le coût des gels doit être abordable. Plus le diamètre des billes est grand, plus le coût des gels est faible.

Notre choix s'est donc porté sur la gamme de silices Nucléosil (Nucléoprep dans le cas de la silice préparative) de chez Macherey Nögel (Damstadt, Allemagne) qui propose des billes de 3 à 50 $\mu$ m de diamètre pour une même gamme, avec des rayons poreux moyens de 100 à 4000Å.

Les caractéristiques physico-chimiques des gels choisis sont énumérées dans le paragraphe suivant. La silice Merck de rayon poreux moyen 100Å est également présentée car nous y ferons parfois référence.

## **1. 2. Caractéristiques physico-chimiques**

### **1. 2. 1. Tableau des caractéristiques physiques commerciales**

Le tableau 2. 1. décrit les caractéristiques physiques commerciales des gels de silice poreuse choisis.

désignation fournisseur	désignation usuelle	répart. taille (µm)	d (µm)	R <sub>p</sub> (Å)	V <sub>p</sub> (ml/g)	S <sub>spé</sub> <sup>BET</sup> (m <sup>2</sup> /g)	ρ <sub>Si</sub> (g/ml)
Nucléoprep 1000-50	Nu1000-50	40-63	50	1000	0,8	25	0,45
Nucléoprep 1000-30	Nu1000-30	25-40	30	1000	0,8	25	0,45
Nucléosil 1000-10	Nu1000-10	8,5-11,5	10	1000	0,8	25	0,45
Nucléoprep 100-50	Nu100-50	40-63	50	100	1	350	0,36
Nucléoprep 100-30	Nu100-30	25-40	30	100	1	350	0,36
Lichrospher 100-10	Si100-10	5-15	10	100	1,25	420	

Tableau 2. 1. : caractéristiques physiques commerciales des gels de silice poreuse utilisés

répart. taille : correspond à l'intervalle de la distribution en taille des billes (diamètre en µm)  
 d (µm) : diamètre moyen des billes  
 R<sub>p</sub> (Å) : rayon poreux moyen  
 V<sub>p</sub> (ml/g) : volume poreux  
 S<sub>spé</sub><sup>BET</sup> (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique mesurée par BET  
 ρ<sub>Si</sub> (g/ml) : masse volumique

La **désignation usuelle** correspond au nom sous lequel est cité le gel de silice dans notre travail.

### 1. 2. 2. Impuretés dans les gels de silice

Les échantillons de silice ont été envoyés au service Analyse Élémentaire (CNRS, Vernaison) afin d'évaluer leur composition. Les résultats concernant la présence d'impuretés sont présentés dans le tableau 2. 2. :

désignation usuelle	résultats Analyse Élémentaire
Nu1000-50	0,17%C 0,18%Na 0,03%Cl 0,01%Fe
Nu1000-30	0,3%C 0,03%Na 0,04%Cl 0,02%Fe
Nu1000-10	0,3%C 0,04%Na 0,04%Cl 0,01%Fe
Nu100-50	0,39%C 0,03%Na 0,04%Cl 0,01%Fe
Nu100-30	0,31%C 0,006%Na 0,06%Cl 0,01%Fe

Tableau 2. 2. : Analyse Élémentaire des gels de silice

Nos gels de silice poreuse présentent des impuretés telles que le **carbone**, le **sodium**, le **chlore** et le **fer**.

Des auteurs ont montré que la présence d'impuretés dans la silice (notamment à sa surface) est un paramètre important pour les résultats de CLHP [3]. Les impuretés influencent la structure et les propriétés chimiques des gels. Les silices peuvent dans ce cas présenter une acidité ou une basicité de Lewis différente de celle des silanols [4].

D'autre part, des atomes métalliques peuvent créer des sites d'adsorption supplémentaires, autres que les silanols, et donc avoir un effet négatif sur le processus de séparation. Ils peuvent également bloquer ces groupes silanols. C'est pourquoi l'utilisation ou la modification des gels est parfois précédée d'un lavage à l'acide.

Dans le cas de nos gels, les teneurs en impuretés sont assez faibles. Elles proviennent probablement du processus de fabrication (notamment le carbone).

On note la teneur assez élevée en sodium des Nu1000-50, par rapport aux autres silices de cette étude.

Il n'existe pas de différences entre la silice analytique (Nu1000-10) et les silices préparatives (Nu1000-50, Nu1000-30 ...).

### 1. 2. 3. Dosage des silanols de surface

#### *Mode opératoire*

Il s'agit d'un simple dosage acide-base. La silice est mise en suspension dans une solution de bromure de tétraméthylammonium (0,1M) en milieu acide [5].

Puis la solution est dosée par l'hydroxyde de tétraméthylammonium (0,1M). Un essai à blanc est effectué en parallèle.

La formule (12) permet de déterminer le nombre de silanols par nm<sup>2</sup>, noté n, pour un pH donné :

$$n = \frac{b \cdot N \cdot (V_s - V_b)}{M \cdot S_{spé}} \cdot 10^{-18} \quad (12)$$

b : concentration de la base (mole/l)

N : nombre d'Avogadro

V<sub>s</sub>, V<sub>b</sub> : volume de base utilisé avec et sans silice (l)

M : masse de silice (g)

S<sub>spé</sub> : surface spécifique de la silice (m<sup>2</sup>/g)

#### *Résultats*

Ce dosage a été appliqué aux silices Nu100-30 et Nu1000-30. A l'équivalence :

**Nu100-30 : n = 2,66 silanols par nm<sup>2</sup>**

**Nu1000-30 : n = 0,15 silanol par nm<sup>2</sup>**

Mais ce dosage est limité à des valeurs de pH inférieures ou égales à 7, à cause des problèmes d'hydrolyse et de dissolution de la silice en milieu basique.

## 2. Les polymères d'enrobage

Les polyamines sont des polymères couramment utilisés au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour préparer les phases stationnaires de CLHP.

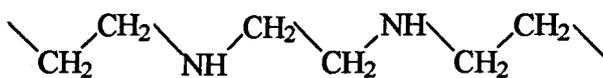
Nous avons utilisé la **Poly(Ethylèneimine) (PEI)** et la **Poly(4-VinylPyridine) (P<sub>4</sub>VP)**, également appelée poly(4-éthylènepyridine) dans la nomenclature habituelle.

Toutes deux présentent des propriétés complexantes intéressantes en vue de l'application traitement des eaux.

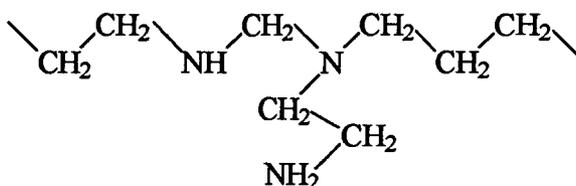
### 2. 1. La poly(éthylèneimine)

Les PEI constituent une grande famille des polyamines hydrosolubles et hydrophiles, disponibles commercialement sous différentes masses moléculaires.

Elles se présentent sous forme linéaire (PEI-L) ou branchée (PEI-B), comme le montre la figure 2. 1. . La structure dépend du mode de synthèse utilisé.



PEI-L : poly(éthylènimine) linéaire



PEI-B : poly(éthylènimine) branchée

Figure 2. 1. : les PEI linéaire et branchée

### 2. 1. 1. Les méthodes de synthèse

La PEI est généralement synthétisée par les techniques classiques de polymérisation cationique d'ouverture de cycle. Dans ce cas, les polymères obtenus sont fortement branchés. C'est la méthode la plus répandue au niveau industriel.

#### *Synthèse de la poly(éthylènimine) branchée*

La PEI-B est obtenue par polymérisation cationique de l'aziridine (l'éthylènimine), produit limpide, incolore et très toxique.

La figure 2. 2. décrit les différentes étapes du mécanisme, établies en 1970 par Dick [6] :

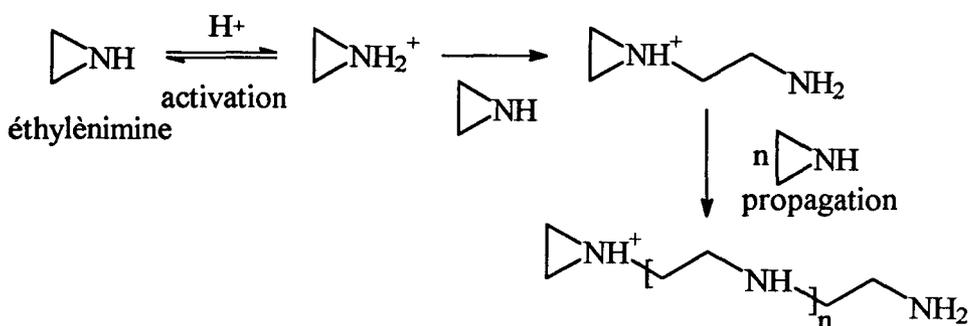


Figure 2. 2. : mécanisme de polymérisation de l'éthylènimine (Dick)

- Un catalyseur de type ionique (acide fort de Brønsted ou de Lewis, phénol, eau ... ) permet l'activation du monomère afin d'obtenir l'amorceur.
- L'amorceur est alors susceptible d'ouvrir les cycles de l'aziridine par attaque nucléophile.
- La phase de propagation se fait par ouverture des cycles : par attaque de l'oligomère par l'aziridine. L'ouverture des cycles par une amine secondaire ou tertiaire (éthylènediamine, benzylamine ... ) conduit à des branchements sur la chaîne.
- Les réactions de terminaison se font par addition de molécules d'eau.

La PEI-B obtenue se présente sous forme d'une solution aqueuse à 50% en poids. La structure obtenue est branchée à cause de l'atome d'hydrogène très labile présent sur l'amine secondaire. Le poids moléculaire et le taux de branchement dépendent des conditions opératoires.

Les sites de branchement ont été mis en évidence par Dick. Il propose un branchement tous les 3 à 3,5 atomes d'azote de la chaîne linéaire. Ces branchements sont séparés par des groupes amines secondaires conduisant à des polymères contenant en moyenne 25% d'amines primaires, 50% d'amines secondaires, et 25% d'amines tertiaires.

D'autres modes de synthèse plus récents conduisent à des structures branchées plus régulières, comme la structure "en peigne".

### *Synthèse de la poly(éthylènimine) linéaire*

Cette synthèse, proposée par Saegusa en 1972, est basée sur la polymérisation cationique de l'oxazoline-2, sous l'action du trifluorure éther de bore ( $\text{BF}_3\text{OET}_2$ ) à  $80^\circ\text{C}$  [7, 8, 9, 10].

Elle est illustrée dans la figure 2. 3. :

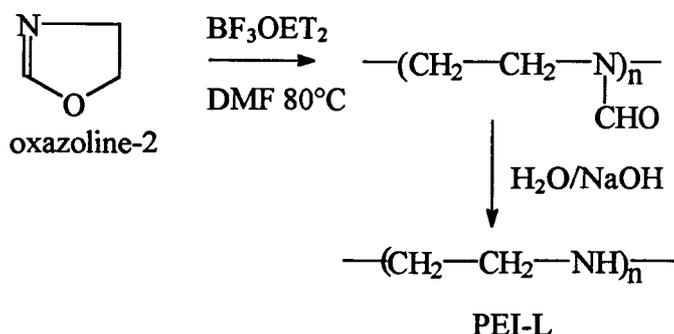


Figure 2. 3. : polymérisation de l'oxazoline-2 (Saegusa)

Le poly(-n formyléthylènimine) obtenu est hydrolysé pour donner des PEI-L, de faibles masses (10000 à 25000g/mol) mais avec un rendement de 100%.

Tanaka a réussi en 1983 à synthétiser des PEI-L de masse plus élevée par la méthode de Saegusa appliquée à la phényl-2oxazoline-2 [11].

Une étude en RMN du <sup>13</sup>C montre l'absence de chaînes branchées, mais le rendement de la synthèse est faible (25%).

De plus les conditions expérimentales très sévères (polymérisation à 80 voire 140°C, hydrolyse avec HCl concentré à 100°C) empêchent la transposition de cette synthèse à l'échelle industrielle.

## 2. 1. 2. Etude bibliographique en viscosimétrie capillaire

Les PEI sont des polybases faibles, présentant un caractère cationique fonction de l'étendue de la protonation de la chaîne.

La PEI peut adopter le comportement d'un polyélectrolyte cationique en solution aqueuse, et être fortement attirée par des matériaux chargés négativement (matériaux organiques ou non, colloïdes, surfaces ...).

D'après la littérature, le pKa de la PEI de faible masse moléculaire s'étend de 7,5 à 9,5 [12]. Dans le cas d'une PEI-B de masse moléculaire moyenne 100000g/mol et d'une PEI-L de masse moléculaire moyenne 3000g/mol, les valeurs respectives des pKa sont 8,56 et 8,74 [13]. Des charges permanentes peuvent être fixées avec des agents alkylants appropriés [14].

Des études bibliographiques en viscosimétrie capillaire de la PEI en solution aqueuse illustrent les différences de structure (et donc de propriétés) des PEI-L et PEI-B. La technique de la viscosité capillaire est présentée en annexe [Annexe 1].

On rappelle :

$$\eta_R = \frac{\eta_{spé}}{c} : \text{viscosité réduite}$$

$\eta_{spé}$  : viscosité spécifique

c : concentration de la solution de polymère

L'évolution de la viscosité réduite ( $\eta_R$ ) de solutions aqueuses de PEI-L et de PEI-B, en fonction du pH et de la force ionique du milieu (ajustée avec NaCl) est présentée dans la figure 2. 4, issue de [15].

Pour ces courbes :  $\overline{M}_P$ (PEI-L et PEI-B)=30000g/mol, c=0,2g/dl et T=25°C.

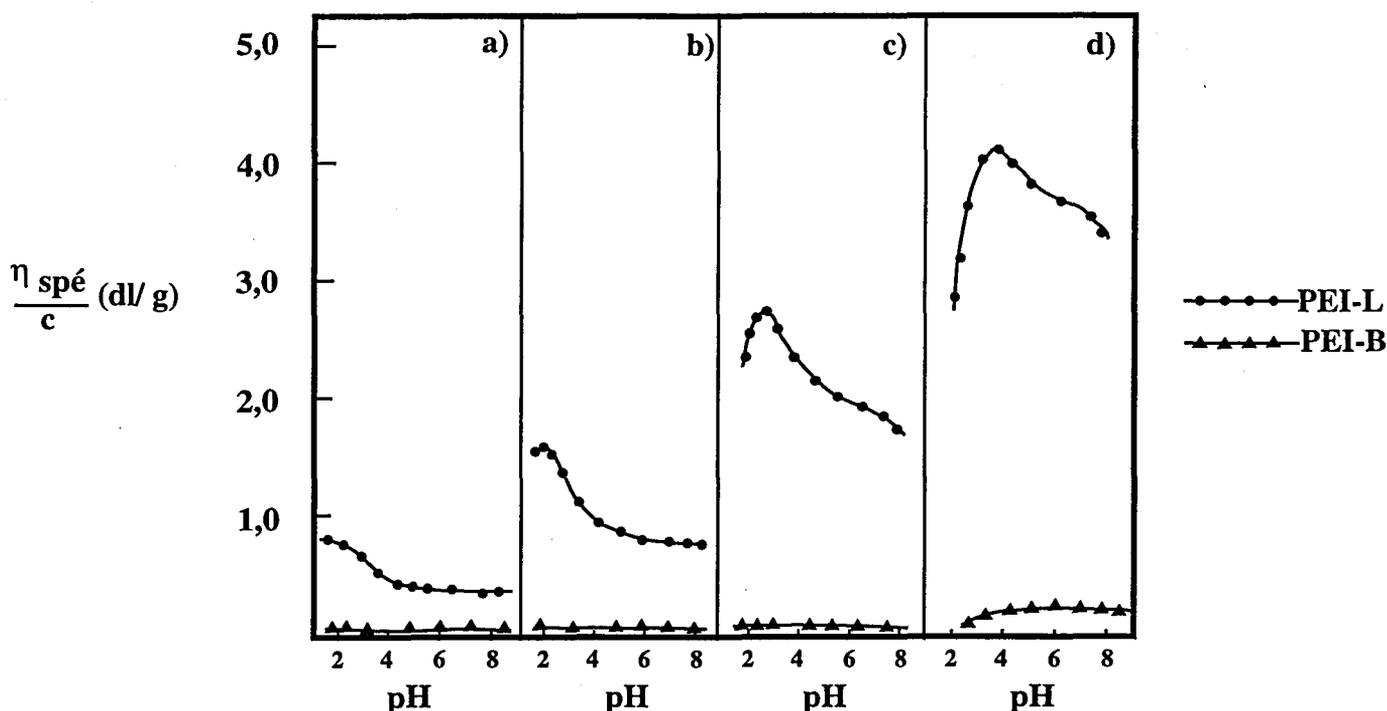


Figure 2. 4. : évolution de la viscosité réduite des PEI-L et PEI-B en fonction du pH et de la force ionique  
 a)  $\mu=1\text{mol/l}$ , b)  $\mu=0,1\text{mol/l}$ , c)  $\mu=0,01\text{mol/l}$ , d)  $\mu=0$

### Cas de la PEI-L

Plus la force ionique diminue, plus la viscosité réduite augmente. La PEI dans l'eau se comporte comme un polyélectrolyte. Moins il y a de sel dans la solution, et moins il joue l'effet d'écran pour la chaîne.

A force ionique fixée (courbes a et b), la viscosité réduite diminue quand le pH augmente, pour se stabiliser à  $\text{pH}>3$ .

A force ionique nulle (courbe d), il y a apparition d'un maximum pour  $\text{pH}=3$  (déjà présent dans la courbe c), caractéristique d'un changement de conformation de la molécule : la PEI prend une configuration plus étendue dans la solution.

### Cas de la PEI-B

La viscosité réduite est pratiquement constante, quels que soient le pH (de 2 à 10) et la force ionique (sauf à force ionique nulle où les valeurs sont légèrement plus élevées).

Ce comportement est caractéristique de la structure globulaire de la PEI branchée : la distribution des branchements conduit à des molécules de PEI en solution aqueuse compactes, sous forme de pelotes, présentant des atomes d'azote chargés.

Contrairement à la PEI-L, il n'y a pas de changement de conformation de la chaîne de PEI-B en solution aqueuse.

### 2. 1. 3. Présentation des PEI utilisées et étude en viscosimétrie

Les PEI utilisées dans notre étude sont présentées dans le tableau 2. 3.. Ce sont des polymères commerciaux, qui se présentent sous forme d'un liquide visqueux contenant 50% d'eau en poids. Ils sont lyophilisés avant leur utilisation.

fournisseur	désignation usuelle	masse moléculaire moyenne (g/mol)
Aldrich	PEI750 ou PEI	750000
Fluka	PEI1M	600000-1000000

Tableau 2. 3. : les PEI utilisées

Nous avons réalisé une étude viscosimétrique sur la PEI750 :

#### Etude en viscosimétrie capillaire de la PEI750

##### Etude en milieu aqueux

Nous avons évalué la viscosité réduite de la PEI750 en solution aqueuse, pour des forces ioniques  $\mu=0,1$  et  $0\text{mol/l}$ , avec  $c=0,2\text{g/dl}$  et  $T=25^\circ\text{C}$  (soit dans les mêmes conditions que l'étude bibliographique du paragraphe 2. 1. 2. )

Les résultats sont présentés dans la figure 2. 5.

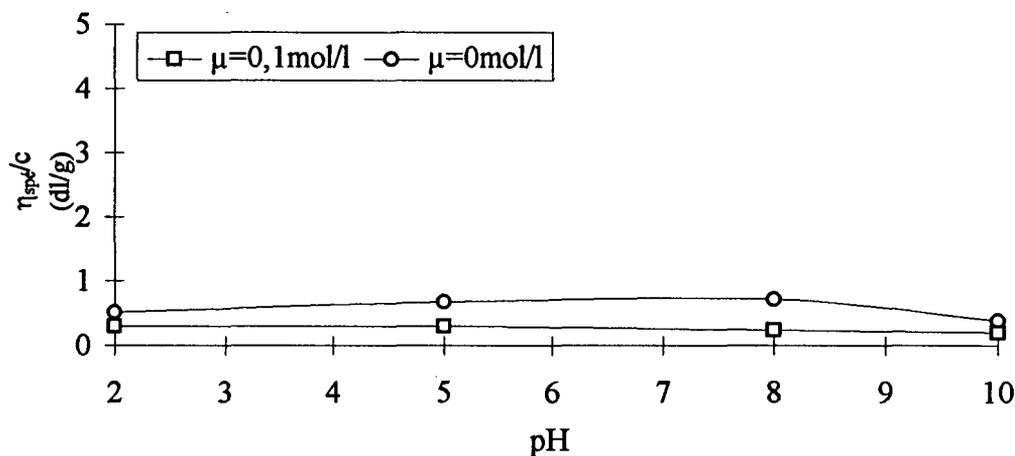


Figure 2. 5. : évolution de la viscosité réduite de la PEI750 en fonction du pH et de la force ionique

Les valeurs de la viscosité réduite sont faibles (inférieures à 1) et constantes en fonction du pH (quelle que soit la force ionique). Les valeurs obtenues à force ionique nulle sont légèrement supérieures.

Par comparaison avec les résultats bibliographiques (Figure 2. 4. ), l'évolution de cette courbe indique que la PEI750 est une PEI branchée.

Proposée par le fournisseur sous forme d'une solution aqueuse à 50% en poids dans l'eau, elle a probablement été synthétisée par le mécanisme de Dick.

Comme ce mécanisme conduit à des PEI-B de grandes masses moléculaires, on peut supposer que la PEI1M présente également une structure branchée.

Cette étude en solution aqueuse a été suivie d'une caractérisation de la masse moléculaire moyenne de la PEI750 et de la PEI1M par viscosimétrie capillaire.

### Caractérisation de la masse moléculaire moyenne

Dans la littérature, les auteurs proposent différentes lois de Mark-Houwink reliant la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  à la masse moléculaire moyenne :  $[\eta] = K \cdot \overline{M}^a$ , en fonction de la structure de la PEI [16, 17] et [Annexe 1].

Notre choix s'est fixé sur une loi valable pour des PEI branchées, dans l'éthanol à 20°C [18] :

$$[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}_P^{0,68} \quad (13)$$

$\overline{M}_P$  : masse moléculaire moyenne en poids

L'appareil utilisé est un viscosimètre automatique SCHOTT GERATE.

Résultats :  $\overline{M}_P$  (PEI750) = 768000±36000g/mol  
 $\overline{M}_P$  (PEI1M) = 1430000±130000g/mol

Les masses mesurées sont globalement plus élevées que celles du fournisseur.

## 2. 2. La poly(4-vinylpyridine)

Les poly(vinylpyridines) sont également une classe importante de polymères, présentant des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du cycle pyridine. Tout comme les PEI, ce sont des polybases faibles.

Les poly(vinylpyridines) les plus courantes sont la poly(2-vinylpyridine) et la poly(4-vinylpyridine). Elles sont présentées dans la figure 2. 6. .



P<sub>4</sub>VP : poly(4-vinylpyridine)

P<sub>2</sub>VP : poly(2-vinylpyridine)

Figure 2. 6. : la poly(4-vinylpyridine) et la poly(2-vinylpyridine)

Notre choix s'est porté sur la **poly(4-vinylpyridine)**, présentant un atome d'azote moins encombré que la poly(2-vinylpyridine) (en vue des applications traitement des eaux).  
Le pKa de la P<sub>4</sub>VP n'est pas mentionné dans la littérature. On peut citer le pKa de la pyridine, compris entre 5 et 6.

### 2. 2. 1. Synthèse de la P<sub>4</sub>VP

Les P<sub>4</sub>VP utilisées dans cette étude sont synthétisées par polymérisation radicalaire de la 4-VinylPyridine (4VP) :

**Monomère** : 4-vinylpyridine stabilisée par l'hydroquinone (Aldrich, pure à 95%) .

Le monomère est distillé (sous vide) afin d'éliminer toute trace d'hydroquinone.

**Amorceur** : azobisisobutyronitrile, concentration : 1% en poids.

**Solvant** : méthanol.

Le mélange est laissé 12 heures à 60°C sous agitation, sous azote.

La précipitation, après dilution de 1/6 dans le méthanol, est faite dans l'éther éthylique.

La P<sub>4</sub>VP obtenue est ensuite abondamment rincée à l'éther, et mise à sécher au moins 48 heures à 60°C. Le rendement obtenu est de 80 à 90%.

### 2. 2. 2. Caractérisation de la P<sub>4</sub>VP

#### *Caractérisation en spectroscopie Infrarouge*

La poly(4-vinylpyridine) étant synthétisée à partir de la 4-vinylpyridine, nous avons comparé, dans la figure 2. 7. , les spectres IR de la 4VP et de la P<sub>4</sub>VP (transmittance en fonction du nombre d'onde  $\bar{\nu}$  ).

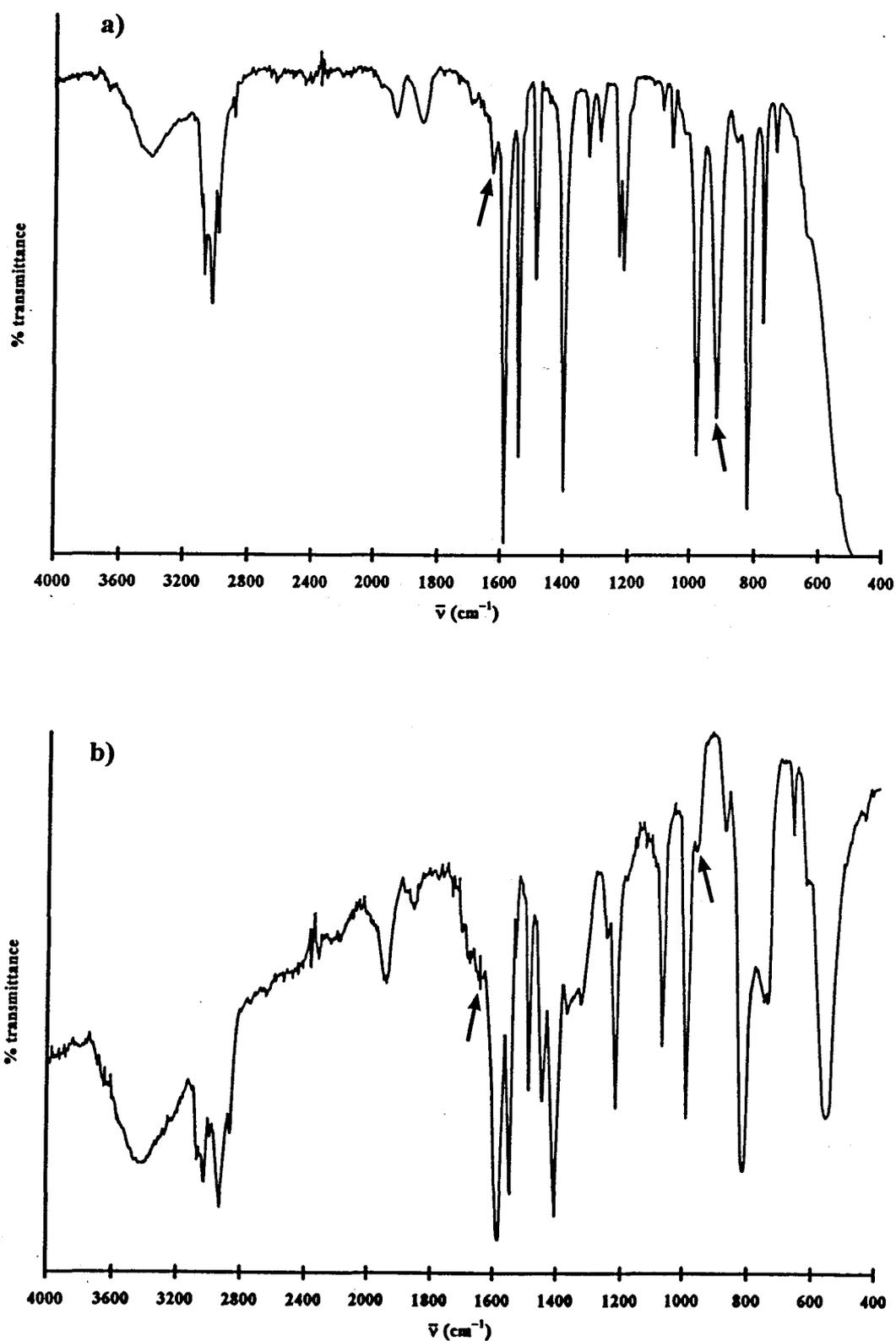


Figure 2. 7. : spectres IR de la 4VP (a) et de la P<sub>4</sub>VP (b)

Les attributions des principales bandes de la 4-vinylpyridine sont présentées dans le tableau 2. 4. [19].

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	intensité	attribution
760	moyenne	$\delta_{\text{CH}_2}$
822	intense	$\delta_{\text{CH}}$ cycle (hors du plan)
925	intense	$\delta_{\text{CH}}$ de la liaison vinylique
995	intense	$\delta_{\text{CH}_2}$ de la liaison vinylique
1000	intense	$\delta_{\text{CH}}$ cycle
1073	moyenne	(élongation)
1200 à 1370	moyennes	$\delta_{\text{CH}_2}$
1400 à 1550	intenses	$\nu_{\text{C=C}}$ cycle
1595	intense	$\nu_{\text{C=N}}$ cycle
1640	moyenne	$\nu_{\text{C=C}}$ liaison vinylique
2900	moyenne	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2}$ et $\nu_{\text{CH}}$ (chaîne)
2929	moyenne	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2}$ et $\nu_{\text{CH}}$ (chaîne)
3020	moyenne	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}}$ cycle
3040	intense	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$

Tableau 2. 4. : attributions des bandes IR de la 4-vinylpyridine

Le spectre de la P<sub>4</sub>VP présente les mêmes bandes que son monomère, à l'exception des bandes à 1640 et 925cm<sup>-1</sup>. Ces deux bandes, caractéristiques de la liaison vinylique, ont disparu. La bande à 995cm<sup>-1</sup> est confondue avec celle à 1000cm<sup>-1</sup> du cycle.

### Caractérisation de la masse moléculaire moyenne

Deux synthèses ont été réalisées au cours de ce travail à partir du mode opératoire présenté dans 2. 2. 1.

La masse moléculaire moyenne de chaque polymère a été déterminée par viscosimétrie capillaire, en utilisant la loi de Mark-Houwink suivante, dans l'éthanol à 25 °C [20] :

$$[\eta] = 25 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_P^{0,68} \quad (14)$$

$\bar{M}_P$  : masse moléculaire moyenne en poids

Résultats :

$$\bar{M}_P (\text{P}_4\text{VPA}) = 64000 \pm 2000 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_P (\text{P}_4\text{VPM}) = 165000 \pm 6000 \text{ g/mol}$$

## **3. Les silices enrobées**

### **3. 1. La technique de l'enrobage**

Nous avons fixé nos conditions d'enrobages en tenant compte des caractéristiques des enrobages réalisés au laboratoire, notamment ceux concernant la Si100-10 enrobée de PEI750.

#### **3. 1. 1. Résultats concernant les enrobages de PEI750 sur Si100-10**

L'enrobage consiste à mettre en contact 1,5 à 2g de silice dans 30ml d'une solution de polymère. Après agitation pendant un temps donné, la silice est filtrée, lavée et mise à sécher.

#### ***Choix du solvant d'enrobage***

Dans le cas d'un enrobage avec une solution à 10% en poids de PEI750 dans un solvant (agitation : 24 heures, lavage : 300ml de solvant) , les valeurs de la quantité adsorbée sont plus élevées pour l'eau que pour le méthanol.

Mais les études chromatographiques ont montré que les supports réalisés avec le méthanol sont plus performants.

La P<sub>4</sub>VP est, quant à elle, insoluble dans l'eau.

**Nous avons choisi le méthanol comme solvant d'enrobage.**

#### ***Choix de la concentration en polymère***

Dans le cas des isothermes d'adsorption de la PEI750 dans le méthanol (agitation : 24 heures, lavage : 300ml de méthanol) le plateau est rapidement atteint (dès 3-4% en poids de PEI750 dans le méthanol) .

**Nous avons fixé la concentration de polymère à 5% en poids dans le méthanol.**

#### ***Choix du temps d'agitation***

Des cinétiques d'adsorption réalisées avec une solution de PEI750 à 10% en poids dans le méthanol (agitation : de 1 à 24 heures, lavage : 300ml de méthanol) ont permis d'établir que l'équilibre est atteint au bout de 24 heures d'agitation.

**Nous avons choisi un temps d'agitation de 24 heures.**

## ***Choix des conditions de lavage***

Le lavage de la silice enrobée a été effectué avec des quantités croissantes de méthanol : de 50 à 600ml (agitation : 24 heures, solution de PEI750 à 10% en poids dans le méthanol) .

Plus le volume est important, plus la quantité de polymère adsorbé diminue. Si le lavage est incomplet, une partie du polymère peut être éluée au cours de son utilisation en chromatographie, ou même dans les applications traitement des eaux.

**Il est donc indispensable de rincer la silice avec 200 à 300ml de méthanol.**

### **3. 1. 2. Mode opératoire de l'enrobage et quantité de polymère adsorbé**

Grâce aux observations précédentes, nous avons fixé de façon précise les conditions de nos enrobages.

#### ***Mode opératoire de l'enrobage***

- 2g de silice sont mis en contact avec 30ml d'une solution de polymère à 5% en poids dans le méthanol. Quelques enrobages ont été réalisés avec des solutions de concentration 0,5%.

- L'agitation (sur banc vibreur) est maintenue pendant 24 heures (1700tr/mn) .

- Puis la solution est filtrée, la silice est rincée avec 270ml de méthanol avant d'être mise à sécher sous vide à l'étuve à 60°C pendant 48 heures.

#### ***La quantité de polymère adsorbé***

L'efficacité de chaque enrobage est caractérisée par la **quantité de polymère adsorbé**, notée  $\Gamma$ . Cette valeur est obtenue directement à partir de la formule (15) :

$$\Gamma \text{ (mg/g)} = \frac{\%X_{\text{sup.}} \times 1000}{\%X_{\text{poly.}}} \quad (15)$$

$X_{\text{sup.}}$  : % de carbone ou d'azote contenu dans le support de silice enrobée. Cette valeur est obtenue par Analyse Élémentaire.

$X_{\text{poly.}}$  : % de carbone ou d'azote contenu dans le polymère d'enrobage.

La valeur de  $\Gamma$  exprime la masse de polymère déposé (adsorbé) en mg pour 1g de silice enrobée. Nous avons utilisé le pourcentage d'azote pour évaluer  $\Gamma$ .

Nous avons défini A comme étant la masse de polymère adsorbé en mg pour 1 m<sup>2</sup> de silice enrobée.

$$A \text{ (mg/m}^2\text{)} = \frac{\Gamma}{S_{\text{spé}}} \quad (16)$$

$\Gamma$  (mg/g) : quantité de polymère adsorbé

$S_{\text{spé}}$  (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique de la silice enrobée

Connaissant la masse de polymère adsorbée par m<sup>2</sup> et la surface spécifique de la silice enrobée, la formule (16) permet de donner une indication concernant l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé :

$$h \text{ (Å)} = \frac{\Gamma}{S_{\text{spé}}} \times 100 \quad (17)$$

$\Gamma$  (mg/g) : quantité de polymère adsorbé

$S_{\text{spé}}$  (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique de la silice enrobée

(en supposant la densité du polymère égale à 1g/ml)

Cette valeur de l'épaisseur est une simple moyenne, qui permet de comparer les enrobages effectués avec différentes silices et différents polymères.

### 3. 1. 3. Caractéristiques des supports

Dans la suite de ce travail, nous appellerons **silices ou silices vierges** les silices n'ayant pas subi les enrobages, et **supports** les silices enrobées de polymère.

Les silices ou supports sont de type **Nu100** (silices Nu100-50 et Nu100-30, vierges et enrobées) ou de type **Nu1000** (silices Nu1000-50, Nu1000-30 et Nu1000-10 vierges et enrobées).

Nous présentons dans le tableau 2. 5. les enrobages réalisés au cours de cette étude. Les valeurs des quantités adsorbées et de la surface spécifique sont en fait des moyennes des différentes valeurs obtenues sur 3 à 10 enrobages.

L'erreur sur la quantité adsorbée ( $\Gamma$ ), qui englobe la reproductibilité des manipulations et l'erreur sur les dosages par Analyse Élémentaire, varie de 1,5 à 3% suivant les supports.

L'erreur sur la surface spécifique ( $S_{\text{spé}}$ ), due à l'appareillage (théorie BET et appareillage décrits dans le Chapitre 3) est de l'ordre de 6%.

L'erreur sur A est donc comprise entre 7,5 et 9%.

silice	polymère d'enr. [conc.]	désignation usuelle	$\Gamma$ (mg/g)	$S_{spé}^{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	A (mg/m <sup>2</sup> )	h (Å)
Nu1000-50	PEI750 [5%]	Nu1000-50/PEI5%	32	29,5	1,1	11
	P <sub>4</sub> VPA [5%]	Nu1000-50/P <sub>4</sub> VPA5%	32	32	1	10
Nu1000-30	PEI750 [5%]	Nu1000-30/PEI5%	38	35	1,1	11
	PEI750 [0,5%]	Nu1000-30/PEI0,5%	26	35,5	0,75	7,5
	P <sub>4</sub> VPA [5%]	Nu1000-30/P <sub>4</sub> VPA5%	40	40,5	1	10
	P <sub>4</sub> VPA [0,5%]	Nu1000-30/P <sub>4</sub> VPA0,5%	35,5	39,5	0,9	9
	P <sub>4</sub> VPM [5%]	Nu1000-30/P <sub>4</sub> VPM5%	45,5	38,5	1,2	12
	P <sub>4</sub> VPM [0,5%]	Nu1000-30/P <sub>4</sub> VPM0,5%	32	41	0,8	8
Nu1000-10	PEI750 [5%]	Nu1000-10/PEI5%	26,5	26	1	10
	P <sub>4</sub> VPA [5%]	Nu1000-10/P <sub>4</sub> VPA5%	23,5	25	0,9	9
Nu100-50	PEI750 [5%]	Nu100-50/PEI5%	134,5	238	0,5	5
	P <sub>4</sub> VPA [5%]	Nu100-50/P <sub>4</sub> VPA5%	143	225,5	0,6	6
Nu100-30	PEI750 [5%]	Nu100-30/PEI5%	149,5	186	0,8	8
	PEI750 [0,5%]	Nu100-30/PEI0,5%	36,5	243	0,15	1,5
	PEI1M [5%]	Nu100-30/PEI1M5%	143	190	0,75	7,5
	P <sub>4</sub> VPA [5%]	Nu100-30/P <sub>4</sub> VPA5%	153,5	217	0,7	7
	P <sub>4</sub> VPA [0,5%]	Nu100-30/P <sub>4</sub> VPA0,5%	68,5	261	0,2	2
	P <sub>4</sub> VPM [5%]	Nu100-30/P <sub>4</sub> VPM5%	159,5	200	0,8	8
	P <sub>4</sub> VPM [0,5%]	Nu100-30/P <sub>4</sub> VPM0,5%	62	233	0,2	2

Tableau 2. 5. : liste des enrobages effectués

- [conc] : concentration en poids de la solution d'enrobage  
 $\Gamma$  (mg/g) : quantité de polymère adsorbé  
 $S_{spé}$  (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique des supports mesurée par BET  
 $A$  (mg/m<sup>2</sup>) :  $\Gamma/S_{spé}$   
 $h$  (Å) : épaisseur moyenne de la couche de polymère

- La quantité de polymère adsorbé par les Nu100 est bien plus importante que pour les Nu1000 (en mg/g), à concentrations en polymère égales. La tendance s'inverse quand on considère les valeurs de  $A$ . Les épaisseurs moyennes de la couche de polymère adsorbé sont plus élevées pour les supports de plus forte porosité.

- Pour les supports de type Nu100, les quantités de polymère adsorbé sont plus élevées dans le cas de la P<sub>4</sub>VP, par rapport à la PEI.

Dans le cas de la P<sub>4</sub>VP, la quantité adsorbée augmente avec la masse moléculaire (essentiellement pour les supports de type Nu100).

- La diminution de la quantité adsorbée pour les enrobages effectués avec une concentration en poids de polymère de 0,5% est faible pour les supports de type Nu1000, par rapport aux Nu100.

Cette diminution est plus importante pour les supports à base de PEI que pour les supports à base de P<sub>4</sub>VP.

Afin d'évaluer l'influence du lavage final sur la quantité de polymère adsorbé, nous avons effectué quelques lavages au sôxhlet.

### ***Lavage au sôxhlet***

Des enrobages effectués avec la PEI750 et la P<sub>4</sub>VPA sur des Nu1000-50 ont subi un lavage au sôxhlet (270ml méthanol, 24 heures).

L'influence de ce lavage sur la quantité adsorbée est présentée dans la tableau 2. 6. :

support	$\Gamma$ (mg/g) lavage "normal"	$\Gamma$ (mg/g) lavage "sôxhlet"
Nu1000-50/PEI5%	31,5	20
Nu1000-50/P <sub>4</sub> VPA5%	34	30

*Tableau 2. 6 : influence du lavage au sôxhlet*



### ***Mode opératoire de quaternisation des supports***

- 1,5g de support sont mis en suspension dans 10ml de méthanol.
- Une quantité connue de CH<sub>3</sub>I est ajoutée (quantité calculée pour avoir un polymère quaternisé à 100%, en considérant la masse adsorbée, et en supposant qu'aucune fonction amine est immobilisée par l'enrobage, soit 1 à 2ml).
- La suspension est agitée de façon intermittente pendant 24 heures à température ambiante, puis portée à 60°C pendant 1 heure.
- Elle est ensuite filtrée. La silice est rincée avec 200ml de méthanol et mise à sécher à l'étuve à 60°C pendant au moins 24 heures.

### **3. 2. 2. Caractéristiques des supports quaternisés**

Le mode opératoire présenté dans 3. 2. 1. est appliqué aux enrobages de PEI et de P<sub>4</sub>VPA sur Nu100 et Nu1000-50. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2. 7. :

support	$\Gamma$ (mg/g)	%iode en masse	% quat.	$\Gamma_Q$ (mg/g)
Nu100-50/PEI55Q	133	16,5	84	86
Nu1000-50/PEI55Q	31,5	2,5	47	18
Nu100-50/P4VPAQ	129	15	100	128,5
Nu1000-50/P4PVPAQ	33	3,5	93	32

*Tableau 2. 7. : caractéristiques des supports quaternisés*

Nous avons reporté dans ce tableau la quantité de polymère adsorbé sur la silice avant ( $\Gamma$ ) et après avoir subi le processus de quaternisation ( $\Gamma_Q$ ) .

% quat. exprime le pourcentage de fonctions amines quaternisées pour le polymère adsorbé.

- Les pourcentages de fonctions amines quaternisées sont plus élevés pour la P<sub>4</sub>VP.
- La procédure de quaternisation n'entraîne pas de désorption de la P<sub>4</sub>VP, contrairement à la PEI où l'on note 35% et 43% de perte de la quantité adsorbée, pour respectivement les Nu100-50 et les Nu1000-50.

## 4. Conclusion

Dans ce chapitre concernant la synthèse des supports silice/polymère, nous avons d'une part décrit les gels de silice choisis et les polymères d'enrobage, d'autre part les silices enrobées de polymère (supports).

Les gels de silice commerciaux choisis présentent quelques impuretés, dont le carbone qui provient probablement du processus de fabrication (résidu de polymérisation). Les caractéristiques commerciales indiquent la même surface spécifique, quelle que soit la granulométrie : 25m<sup>2</sup>/g pour les silices de type Nu1000, 350m<sup>2</sup>/g pour les silices de type Nu100.

Le dosage des fonctions silanols a mis en évidence la plus grande quantité de silanols à la surface des Nu100-30 (18 fois plus que les Nu1000-30).

Deux types de polyamines ont été choisies pour passiver les gels de silice : **une polyamine aliphatique commerciale, la PEI, et une polyamine aromatique que nous avons synthétisée, la P<sub>4</sub>VP.**

Nous avons montré que les PEI utilisées sont des PEI branchées, disponibles sous deux masses : 768000 et 1430000g/mol. De même les deux synthèses de P<sub>4</sub>VP ont conduit à deux polymères de masses différentes : 64000 et 165000g/mol.

La P<sub>4</sub>VP semble présenter une plus grande affinité que la PEI pour la silice : elle est moins sensible au phénomène de désorption (lavages au sôxhlet et quaternisations) et présente les plus grandes valeurs de la quantité adsorbée.

Quel que soit le polymère, les supports de type Nu100 présentent des valeurs de la quantité adsorbée ( $\Gamma$ , mg/g) plus élevées que les supports de type Nu1000. Mais quand on ramène ces valeurs à la surface spécifique, ce sont les supports de type Nu1000 qui présentent les plus grandes valeurs de A (mg/m<sup>2</sup>), et donc de l'épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé.

La quantité de polymère adsorbé, en mg/g et en mg/m<sup>2</sup>, est un paramètre caractéristique des supports. Cependant, avant d'étudier de façon plus approfondie l'adsorption des polyamines sur les gels, il nous a paru important de bien connaître la texture poreuse des gels de silice, et sa modification lors de l'adsorption du polymère. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

## 5. Références bibliographiques

- [1] : L. JANUS, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille (1991)
- [2] : Y. LEKCHIRI, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille (1992)
- [3] : B. BUSZEWSKI, *Chromatographia*, **34(11/12)**, 573, 1992
- [4] : A.P. LEGRAND AND AL., *Advances in Colloid and Interface Science*, **33**, 91 (1990)
- [5] : Y. FRERE, PH. GRAMAIN, *Reactive Polymers*, **16**, 137 (1991-1992)
- [6] : C.R. DICK, G.E. HAM, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **A4(6)**, 1301 (1970)
- [7] : T. SAEGUSA, H. IKEDA, H. FUJII, *Macromolecules*, **16(6)**, 849 (1983)
- [8] : T. SAEGUSA, H. IKEDA, H. FUJII, *Polymer Journal*, **3(1)**, 35 (1972)
- [9] : T. SAEGUSA, S. KOBAYASHI, *Polymeric amines and ammonium salts*, Ed. E.J Goethals (Pergamon), 55 (1979)
- [10] : T.SAEGUSA, S. KOBAYASHI, *Macromolecular Synthesis*, **9**, 57 (1985)
- [11] : R. TANAKA, I. UEOKA, Y. TAKAKI, K. KATAOKA, S. SAITO, *Macromolecules*, **16**, 849 (1983)
- [12] : C.J. BLOYS VAN TRESLONG, A.J. STAVERMAN, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, **93**, 171 (1974)
- [13] : S. KOBAYASHI, K. HIROISHI, M. TOKUNOH, T. SAEGUSA, *Macromolecules*, **20**, 1496 (1987)
- [14] : D.R. CHANG, S HARDEN, N. LOVERRO, *Journal of Macromolecules Science-Chemistry*, **A23(6)**, 801 (1986)
- [15] : S. KOBAYASHI, H. SHIRASAKA, K.D. SUH, H. UYAMA, *Polymer Journal*, **22(5)**, 442 (1990)
- [16] : K.F. WEYTS, E.J. GOETHALS, W.M. BUNGE, C.J. BLOYS VAN TRESLONG, *European Polymer Journal*, **26(4)**, 445 (1990)
- [17] : R.E. HOSTETLER, J.W. SWANSON, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, **12**, 29 (1974)
- [18] : P.A. GEMBITSKII, N.A. LLESHCHEVA, A.I. CHMARIN, D.S. ZHUK, *Polymer Science USSR*, **20**, 2932 (1979)
- [19] : T.D.Z. ATVARIS, D.N. DIBBERN, E. SABADINI, *Spectroscopy Letters*, **20(1)**, 1 (1987)
- [20] : J.B. BERKOWITZ, M. YAMIN, R.M. FUOSS, *Journal of Polymer Science*, **28**, 69 (1958)
- [21] : B. BOUSSOUIRA, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris Val de Marne, Thiais (1987)

**1<sup>ère</sup> Partie : Synthèse et caractérisation physico-chimique  
des supports silice / polyamine**

---

**Chapitre 3**

**Caractérisation de la texture poreuse  
des supports silice / polyamine**

## Chapitre 3 : Caractérisation de la texture poreuse des supports silice/polyamine

Dans ce chapitre nous présentons la caractérisation de la texture des billes et des supports poreux.

Les méthodes expérimentales classiques ont été utilisées pour les mesures de surface spécifique et de distribution en taille des rayons de pores.

Elles sont complétées par une étude microscopique approfondie, qui a permis de mettre en évidence la complexité de la texture poreuse de nos supports.

### 1. Surface spécifique, volume poreux, répartition des pores

De nombreuses techniques expérimentales permettent d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux et à la répartition des rayons de pores : adsorption de gaz ou de vapeur, méthodes optiques et électroniques, thermoporométrie, rayons X [1, 2, 3] ...

Les résultats des diverses techniques ne sont pas toujours comparables car ils peuvent être basés sur différents modèles de pores [4] .

Le choix de la technique de mesure dépend des caractéristiques de l'échantillon, notamment son aspect (poudre ou corps consolidé) , sa géométrie et la dimension de ses pores.

#### 1. 1. Présentation des techniques expérimentales

Nous avons d'une part utilisé des méthodes d'adsorption de gaz :

- La mesure de la surface spécifique de tous nos supports a été réalisée en suivant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (**théorie BET**, [5] ) .
- Le volume poreux et la distribution des rayons de pores pour les supports de rayon poreux inférieur à 300Å (Nu100) ont été mesurés en suivant la théorie de Barret, Joyner et Halenda (**théorie BJH**, [6] ) .

D'autre part nous avons employé la méthode par porosimétrie à mercure pour accéder au volume poreux et à la répartition en rayons poreux des silices et supports de plus grande porosité (Nu1000) [7, 8] .

### 1. 1. 1. Méthodes par adsorption et condensation capillaire

Ces méthodes sont basées sur les phénomènes d'adsorption et de désorption de gaz (ou de vapeur) à une température donnée et pour un certain domaine de pression relative  $P/P_0$  (ce rapport représente la pression partielle de gaz dans le mélange de gaz vecteur). Elles s'appuient sur les théories BET et BJH.

#### ***Théorie BET***

Elle est basée sur l'enregistrement de l'isotherme d'adsorption d'un gaz (généralement l'azote) par l'échantillon, pour des pressions relatives allant jusqu'à 0,35 (c'est à dire des pressions pour lesquelles la condensation capillaire ne peut pas se produire).

A partir de cet isotherme, on détermine la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon ( $X$ ), maintenu à la température de l'azote liquide, en fonction de différentes pressions relatives.

Ces valeurs de  $X$  permettent de tracer la droite  $\frac{1}{X \cdot (\frac{P}{P_0} - 1)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ , d'équation :

$$\frac{1}{X \cdot (\frac{P}{P_0} - 1)} = \frac{(C-1)}{X_m} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m \cdot C} \quad (18)$$

$P$  : pression partielle du gaz

$P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz

$X_m$  : masse de gaz adsorbé pour réaliser une monocouche à la surface de l'échantillon (g)

$C$  : constante fonction des chaleurs de condensation et d'adsorption

La pente ( $s$ ) et l'ordonnée à l'origine ( $i$ ) de cette droite permettent le calcul de  $X_m$ , et d'accéder à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon :

$$X_m = \frac{1}{(s+i)} \quad (19)$$

$$\text{soit } S_{\text{spé}} \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{X_m \cdot N \cdot A_{\text{cs}}}{M_a \cdot m} \quad (20)$$

$N$  : nombre d'Avogadro

$A_{\text{cs}}$  : surface occupée par une mole de gaz (m<sup>2</sup>)

$M_a$  : masse molaire du gaz

$m$  : masse de l'échantillon (g)

Cette méthode permet d'accéder à des surfaces de 1 à 500m<sup>2</sup>/g.

Il existe d'autres équations pour déterminer la surface spécifique à partir des isothermes d'adsorption.

Les méthodes de De Boer et de Kanager s'appliquent plus spécifiquement à des échantillons microporeux, les équations de Langmuir et de Freundlich concernent plutôt les échantillons non poreux et macroporeux [9] .

### ***Théorie BJH***

Contrairement à la théorie BET, la théorie BJH évalue la distribution des rayons poreux à partir de l'isotherme de désorption. Elle ne concerne que les échantillons présentant des rayons poreux inférieurs à 300Å. Elle utilise des pressions relatives bien supérieures à 0,35, pour que la condensation capillaire dans les pores soit possible. Le gaz utilisé est généralement l'azote.

Elle est basée sur le principe suivant :

Un pore de rayon  $r_k$  (dans l'hypothèse d'un pore de forme cylindrique) rempli d'un condensat est en équilibre avec sa pression de vapeur  $P$ , lorsqu'il satisfait à la relation de Kelvin :

$$r_k = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos\theta}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}} \quad (21)$$

$\gamma$  : tension de vapeur du condensat  
 $\theta$  : angle de mouillage du condensat  
 $V$  : volume molaire du condensat

Quand on enregistre l'isotherme de désorption d'un échantillon (en diminuant la pression relative), on peut le décomposer en plusieurs étapes :

- Lors de la première étape : les plus gros pores sont vidés de leur condensat par évaporation, laissant un film adsorbé (d'épaisseur  $t$ ) sur ces plus gros pores.
- Lors de la deuxième étape et des suivantes, la méthode BJH tient compte de deux phénomènes :
  - \* Les pores dont le rayon correspond aux pressions relatives obéissant à l'équation de Kelvin se vident.
  - \* Il y a diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés ( $\Delta t$ ), et dont on peut calculer la surface ( $A$ ) .

Ainsi le passage d'une étape de désorption à une autre (soit le passage d'une pression relative  $P_2$  à  $P_1$ ,  $P_1 > P_2$ ) va entraîner le dégazage des pores de rayon compris entre  $r_{p1}$  et  $r_{p2}$  ( $r_{p1} > r_{p2}$ ) . On aboutit à l'équation (22) :

$$\Delta V_p = \left(\frac{r_p}{r_k}\right)^2 \cdot (\Delta V_{liq} - \Sigma A \cdot \Delta t) \quad (22)$$

- $\Delta V_p$  : volume de gaz évaporé lors du passage de  $P_2$  à  $P_1$   
 $r_p$  : rayon moyen corrigé de l'épaisseur du film formé  
 ( $r_p = r_k + t$ )  
 $\Delta V_{liq}$  : volume de liquide évaporé grâce au dégazage des pores de rayon compris entre  $r_{p2}$  et  $r_{p1}$ , et à la diminution de la couche adsorbée. Cette valeur se calcule à partir de la quantité de gaz désorbé lors du passage de  $P_2$  à  $P_1$   
 $A$  : surface correspondant au volume de pore vidé d'azote ( $A = \frac{2 \cdot V_p}{r_p}$ )  
 $\Sigma A$  : surface du liquide adsorbé restant dans les pores

*Cela permet de tracer les deux courbes :*

- Volume poreux cumulé (soit le volume poreux dû à tous les pores) en fonction du rayon poreux moyen :  $V_{pcum} = f(\log(r_{pi}))$ , d'où le volume poreux de l'échantillon  $V_p$ .

- La courbe dérivée :  $\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p} = f(r_{pi})$ , qui caractérise la distribution des rayons de pore. De cette courbe on déduit le rayon poreux moyen de l'échantillon  $R_p$ .

Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive, mais en pratique les isothermes de désorption sont lents à réaliser.

### **Appareillage**

Le schéma de principe de l'appareillage est présenté en annexe [Annexe 2 : figure A2. 1. ] : il s'agit d'un chromatographe QUANTASORB JUNIOR (Ankersmit, Villeneuve d'Acsg).

Son fonctionnement repose sur les principes de la chromatographie en phase gazeuse : l'échantillon, adsorbant à la température de l'azote liquide est assimilable à une colonne, la phase gazeuse est constituée d'un mélange connu de gaz adsorbable (l'azote) et d'un gaz vecteur non adsorbable (l'hélium).

Ce mélange passe à débit constant sur l'échantillon (2 litres/h dans notre cas), puis dans un appareil de mesure de concentration à conductivité thermique (catharomètre).

## 1. 1. 2. Méthode par porosimétrie à mercure

Cette méthode est basée sur le principe suivant :

Tout liquide non mouillant peut pénétrer dans les pores d'un corps sous l'effet d'une pression  $P$  sur ce liquide. La pression est d'autant plus forte que le rayon de pore  $r$  est petit, obéissant à l'équation de Washburn et Jurin [2] :

$$P.r = -2.\gamma.\cos\theta \quad (23)$$

$\gamma$  : tension superficielle du liquide

$\theta$  : angle de mouillage du liquide avec l'échantillon

Cette relation permet d'accéder aux rayons des pores à une pression donnée. L'exactitude du résultat dépend de la bonne connaissance de  $\gamma$  et de  $\theta$ .

Parmi les liquides non mouillants, le plus utilisé est le mercure. Mais il est possible d'utiliser l'eau sur certains polymères et le gallium à 40°C sur des matériaux inorganiques.

La mesure consiste à suivre le niveau du mercure dans un capillaire dont une extrémité est reliée à l'échantillon baignant dans le mercure, l'autre extrémité subissant l'augmentation progressive de la pression.

Cela permet d'accéder au volume poreux  $v_p$  correspondant à une pression  $P$  donnée (et donc à un rayon  $r$  donné), dans l'hypothèse de pores cylindriques :

$$v_p = \frac{\Delta h.S}{m} \quad (24)$$

$\Delta h$  : variation du niveau de mercure dans le capillaire

$S$  : surface du capillaire

$m$  : masse de l'échantillon

*Cela permet de tracer les deux courbes :*

-  $V_{pcum} = f(\log(r_{pl}))$ , et calcul de  $V_p$ , volume poreux.

- La courbe dérivée :  $\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p} = f(r_{pl})$  et calcul de  $R_p$ , rayon poreux moyen.

### **Appareillage**

Le schéma de principe de l'appareillage est présenté en annexe [Annexe 2 : figure A2. 2. ] : il s'agit d'un porosimètre CARLO-ERBA (série 100). Il est constitué :

- d'un autoclave dans lequel on introduit le dilatomètre (contenant l'échantillon et surmonté du capillaire) ;
- d'un système de pression (la pression varie de 0 à 800 bars) ;
- d'un système de mesure de pénétration du mercure dans le capillaire ( $\Delta h$ ).

L'échantillon nécessite un dégazage préalable. La méthode est une méthode destructive.

Nos essais ont été réalisés avec une tension superficielle ( $\gamma$ ) de 480 dynes/cm<sup>2</sup> et un angle de mouillage ( $\theta$ ) de 141,3°.

## 1. 2. Résultats : silices et supports Nu100

Les silices et supports étudiés sont les suivants :

Nu100-50	Nu100-30
Nu100-50/PEI5%	Nu100-30/PEI5%
Nu100-50/P <sub>4</sub> VPA5%	Nu100-30/P <sub>4</sub> VPA5%

### 1. 2. 1. Evolution de la surface spécifique et du volume poreux

Les résultats concernant la surface spécifique et le volume poreux sont présentés dans le tableau 3. 1. .

Les courbes correspondant à l'évolution des volumes poreux cumulés sont présentées en annexe [Annexe 3 : figures A3. 1. à A3. 3. ] .

silice ou support	$\Gamma$ (mg/g)	$S_{spé\ BET}$ (m <sup>2</sup> /g)		$V_p$ (ml/g)	
		fourn.	mes.	fourn.	mes.
Nu100-50		350	321	1	1,1
Nu100-50/PEI5%	134,5		238		0,7
Nu100-50/P <sub>4</sub> VPA5%	143		225,5		0,6
Nu100-30		350	303,5	1	1
Nu100-30/PEI5%	149,5		186		0,8
Nu100-30/P <sub>4</sub> VPA5%	153,5		217		0,7

*Tableau 3. 1. : évolution des surfaces spécifiques et des volumes poreux des silices et supports Nu100*

$\Gamma$  (mg/g) : quantité de polymère adsorbé en mg par gramme de support  
 $S_{spé\ BET}$  (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique des silices vierges et des supports  
 $V_p$  (ml/g) : volume poreux des silices vierges et des supports

- Les surfaces spécifiques mesurées (mes.) des silices vierges sont inférieures à celles du fournisseur (fourn. ) . De plus elles diffèrent légèrement suivant la granulométrie.

- Les volumes poreux du fournisseur et ceux mesurés sont comparables.

- L'enrobage entraîne de manière globale une chute de la surface spécifique et du volume poreux.

La chute de la surface spécifique est plus importante pour les Nu100-50/P<sub>4</sub>VPA5% dans le cas des supports Nu100-50, et pour Nu100-30/PEI5% dans le cas des supports Nu100-30.

Pour les silices de type Nu100-30, nous avons réalisé des enrobages avec des solutions de PEI750 et de P<sub>4</sub>VPM de 0,5 à 10% en poids dans le méthanol, de manière à faire varier la quantité adsorbée.

### Evolution de la surface spécifique en fonction de la quantité adsorbée

L'évolution de la surface spécifique ( $S_{spé}$ ) en fonction de la quantité adsorbée ( $\Gamma$ ) pour les différents enrobages est présentée dans la figure 3. 1. Les valeurs des concentrations de chaque solution d'enrobage sont indiquées pour les deux courbes.

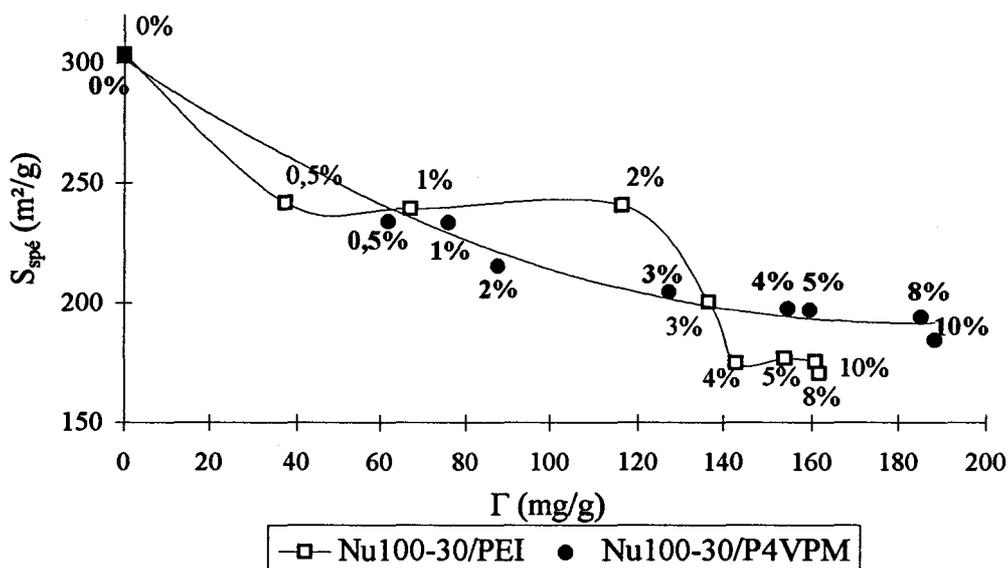


Figure 3. 1. : évolution de la surface spécifique en fonction de la quantité de polymère adsorbé

#### Cas de la PEI

On remarque l'évolution de la courbe par paliers.

- Jusqu'à une quantité adsorbée inférieure et égale à 120 $mg/g$ , il y a peu d'évolution de la surface spécifique (230 $m^2/g$ ). Ainsi la PEI s'adsorbe préférentiellement dans les plus grands pores, qui contribuent le moins à la surface spécifique.

- Ensuite il y a une chute brutale de la surface spécifique. Elle se stabilise rapidement à 175-180m<sup>2</sup>/g (dès que la quantité adsorbée atteint 140mg/g).

Les grands pores qui contribuent à la surface spécifique sont affectés.

### Cas de la P<sub>4</sub>VP

La courbe évolue de façon plus monotone : il y a diminution progressive de la surface spécifique quand la quantité adsorbée augmente.

Elle atteint 190-200m<sup>2</sup>/g pour des supports présentant une quantité adsorbée de l'ordre de 190mg/g.

La P<sub>4</sub>VP semble donc s'adsorber de façon homogène à la surface des billes de Nu100-30 (remplissage des méso- et des micropores).

Les deux polymères présentent des **comportements différents** :

Dans le cas de la PEI, on peut imaginer que la chute brutale de la surface spécifique est due à un remplissage "mécanique" des pores (formation de multicouches). Il n'y a pas tapissage homogène des pores, probablement lié à la structure branchée, voire globulaire de la PEI.

Dans le cas de la P<sub>4</sub>VP, la diminution progressive de la surface spécifique peut être le signe d'un remplissage assez uniforme des pores (mésopores), avec formation d'une couche plus homogène. Le polymère s'étale à la surface des billes.

## 1. 2. 2. Les distributions des rayons poreux

### *Silices vierges*

Les courbes de distribution des rayons poreux sont présentées dans la figure 3. 2., pour les silices vierges Nu100-50 et Nu100-30 :

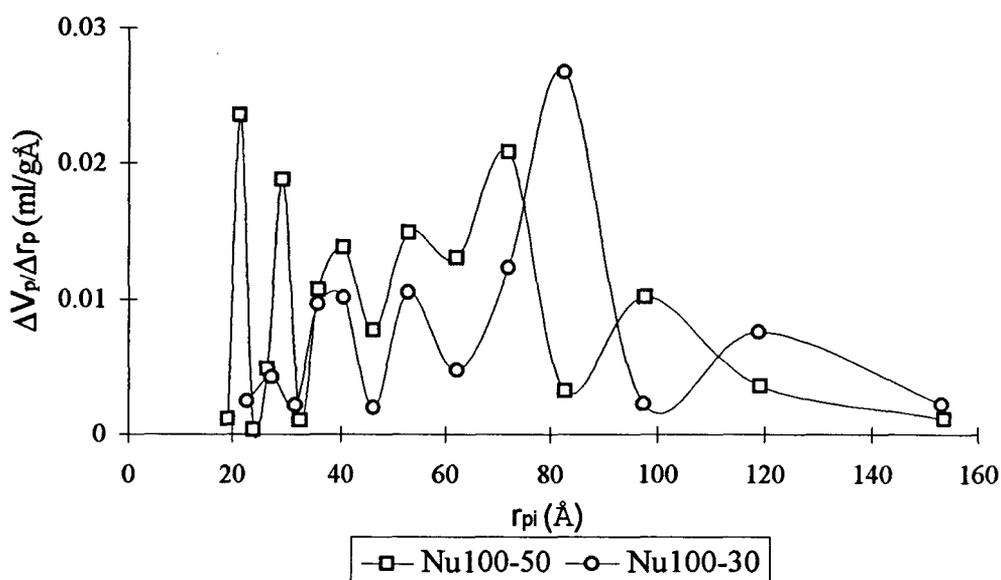


Figure 3. 2. : distribution des rayons poreux, silices vierges Nu100

- Dans le cas de la Nu100-50 : on remarque la présence de nombreux petits mésopores, de rayon inférieur à 40Å (Mésopores :  $20 < R_p < 250\text{Å}$ )

Le volume poreux est essentiellement dû aux pores de rayon compris entre 50 et 90Å : ils représentent 45,5% de  $V_p$ , d'après la figure A3. 1. [Annexe 3] .

- Pour la Nu100-30 : les pores de rayon compris entre 70 et 120Å prédominent, ils représentent 61% du volume poreux.

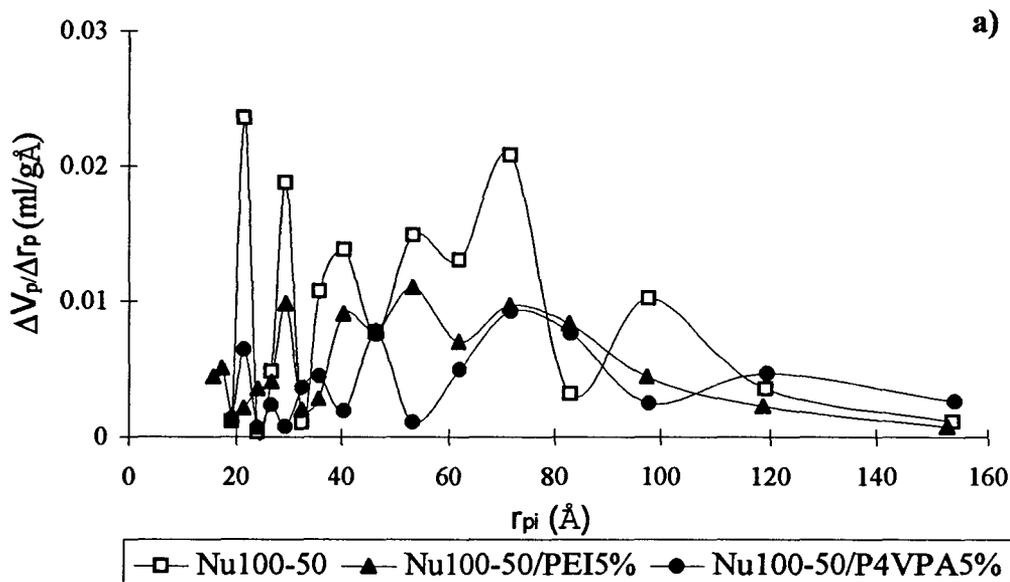
- Les rayons poreux moyens calculés à partir des courbes sont différents de ceux du fournisseur (100Å) :

Nu100-50 :  $R_p = 50,5\text{Å}$

Nu100-30 :  $R_p = 67\text{Å}$

### Supports à base de PEI750 et de P<sub>4</sub>VPA

Les courbes de répartition des rayons poreux sont présentées dans la figure 3. 3. , pour les supports Nu100-50/PEI5% et P<sub>4</sub>VPA5% (courbe a) , Nu100-30/PEI5% et P<sub>4</sub>VPA5% (courbe b) .



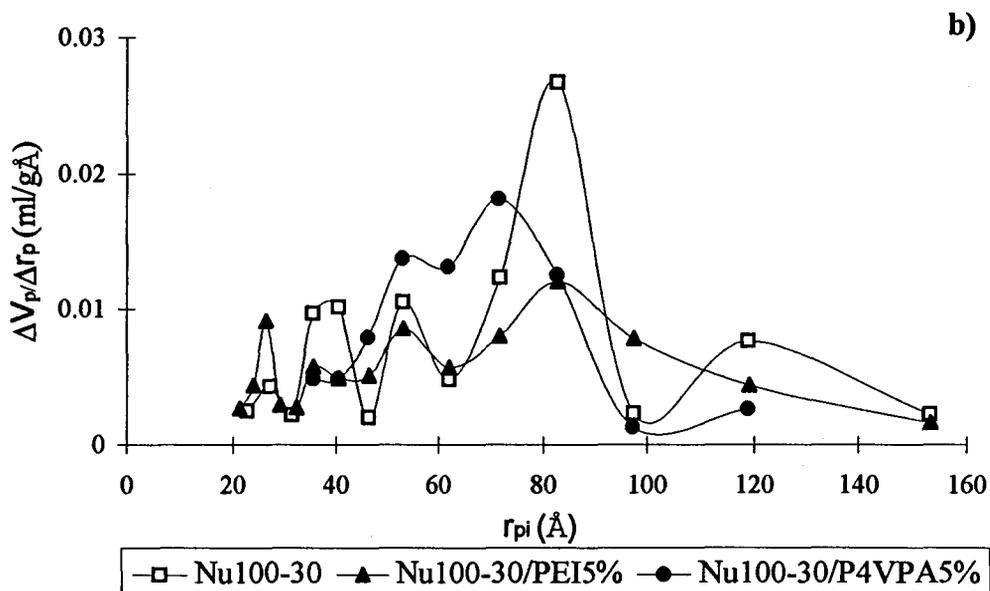


Figure 3. 3. : distribution des rayons poreux, silices et supports Nu100  
 a) Nu100-50, b) Nu100-30

Dans tous les cas, les courbes des silices enrobées s'aplatissent par rapport aux courbes des silices vierges. Ce phénomène est caractéristique du tapissage des pores.

#### Nu100-50/PEI5% et Nu100-30/PEI5%

- La quantité de petits mésopores de la Nu100-50 diminue globalement (par rapport au reste de la courbe) .
- Pour la Nu100-50 : le rayon poreux moyen calculé est de 50Å. Il évolue peu.  
 Le volume poreux reste essentiellement dû aux pores dont les rayons sont compris entre 50 et 80Å (49%) . Quelques grands pores sont tapissés.
- Pour la Nu100-30 : le rayon poreux moyen calculé diminue : 60Å. Ce sont les pores de rayon supérieur à 80Å qui contribuent toujours le plus au volume poreux (50%) .

#### Nu100-50/P4VPA5% et Nu100-30/P4VPA5%

- Les petits mésopores de la Nu100-50 se remplissent davantage, par rapport aux supports à base de PEI.
- Les courbes diffèrent suivant les deux silices, car pour la Nu100-50 le rayon poreux moyen augmente : 66Å. La courbe est encore plus tassée que dans le cas de la PEI.  
 Le volume poreux est dû aux grands pores (les pores de rayon de 120 à 150Å y contribuent à 37,5%) et aux pores de rayon compris entre 70 et 80Å (28,5%) . Il y a donc tapissage important des mésopores, voire remplissage des plus petits pores.
- Pour la Nu100-30 : le rayon poreux moyen est de 64Å.  
 La tendance est inversée. Alors que le volume poreux de la Nu100-30 vierge et enrobée de PEI est due aux grands pores , le volume poreux de la Nu100-30 enrobée de P4VP est due aux pores de rayon compris entre 50 et 80Å (76,5%) .  
 Cette fois la P4VP tapisse les mésopores, de rayon poreux proche de 100Å.

### **1. 2. 3. Conclusion**

Les deux silices présentent au départ deux textures poreuses différentes. La Nu100-50 a de nombreux petits mésopores, alors que la Nu100-30 possède davantage de grands pores.

Dans le cas des enrobages avec la PEI750, la courbe des deux supports s'aplatit de telle façon que l'on se rapproche d'une distribution plus homogène des pores dans les deux silices. Cependant la surface spécifique du support Nu100-30/PEI5% chute davantage que celle du support Nu100-50/PEI5%.

On trouve des modifications avec la P<sub>4</sub>VP. Pour le support Nu100-50/P<sub>4</sub>VPA5%, ce sont les petits mésopores qui se remplissent, responsables de la diminution de la surface spécifique du support.

Pour le support Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5%, il y a émergence de nombreux pores de rayon compris entre 50 et 80Å, dû au remplissage des pores de rayon poreux supérieur à 100Å.

D'autre part, les courbes présentant l'évolution des surfaces spécifiques en fonction des quantités adsorbées montrent que le remplissage des pores des Nu100-30 par la PEI se fait de façon plus mécanique et moins homogène que le remplissage par la P<sub>4</sub>VP.

Ce phénomène est à relier à la structure branchée de la PEI.

## **1. 3. Résultats : silices et supports Nu1000**

Les silices et supports étudiés sont les suivants :

**Nu1000-50**

**Nu1000-30**

**Nu1000-30/PEI5%**

**Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPA5%**

**Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5%**

### **1. 3. 1. Evolution de la surface spécifique et du volume poreux**

Les résultats concernant l'évolution de la surface spécifique et du volume poreux sont présentés dans la tableau 3. 2. .

silice ou support	$\Gamma$ (mg/g)	$S_{spé}^{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)		$V_p$ (ml/g)	
		fourn.	mes.	fourn.	mes.
Nu1000-50		25	29,5	0,8	0,8
Nu1000-50/P <sub>4</sub> VPA5%	32		32		0,7
Nu1000-30		25	43,5	0,8	0,9
Nu1000-30/PEI5%	38		35		0,8
Nu1000-30/P <sub>4</sub> VPA5%	40		40,5		0,7

Tableau 3. 2. : évolution des surfaces spécifiques et des volumes poreux des silices et supports Nu1000

$\Gamma$  (mg/g) : quantité de polymère adsorbé en mg par gramme de support  
 $S_{spé}^{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique des silices vierges et des supports  
 $V_p$  (ml/g) : volume poreux des silices vierges et des supports

- Les surfaces mesurées sont supérieures à celles du fournisseur, et diffèrent suivant la granulométrie.
- L'enrobage entraîne la chute de la surface spécifique des supports Nu1000-30.
- On note la faible diminution du volume poreux de tous les supports, caractéristique du remplissage des macropores ( $R_p > 250\text{Å}$ ).

### 1. 3. 2. Evolution du volume poreux cumulé

Les courbes de distribution des rayons de pores pour les silices et supports Nu1000 sont présentées en annexe [Annexe 3 : figure A3. 4. à A3. 6. ] . Elles sont assez simples : centrées sur un maximum compris entre 600 et 900Å, elles sont caractéristiques d'une grande quantité de macropores.

Nous présentons dans ce paragraphe les courbes d'évolution des volumes poreux cumulés, plus significatives.

## Silices vierges

Les courbes d'évolution des volumes poreux cumulés sont présentées dans la figure 3. 4. , pour les silices vierges Nu1000-50 et Nu1000-30 :

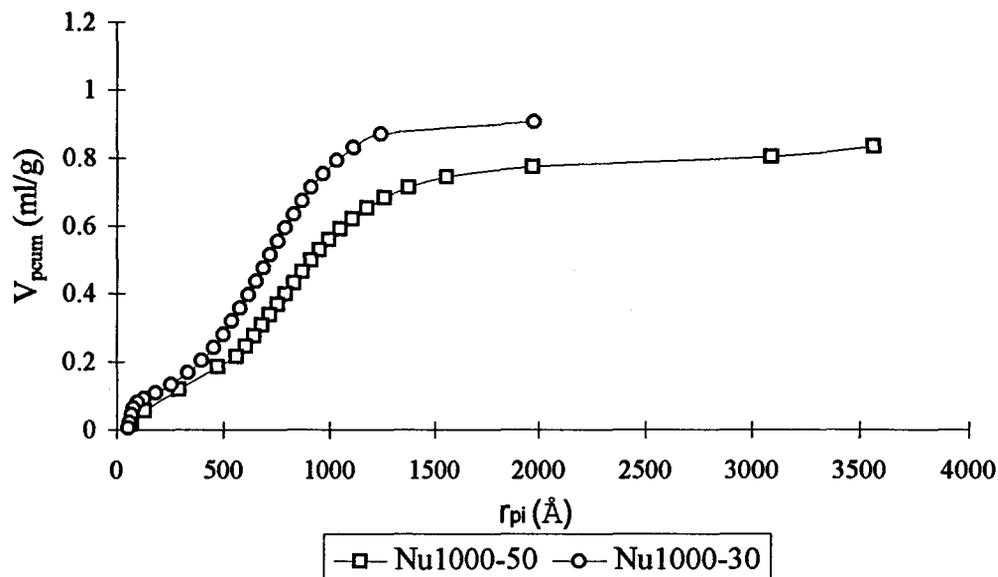


Figure 3. 4. : évolution des volumes poreux cumulés, silices vierges Nu1000

- Les deux silices présentent des contributions différentes des pores au volume poreux moyen.
- Pour la Nu1000-50 : les pores de rayon compris entre 500 et 1000Å représentent 41,5% du volume poreux moyen. Mais les grands macropores (de rayon supérieur à 1000Å) contribuent également fortement au  $V_p$  (36,5%) .
- Pour la Nu1000-30 : ce sont essentiellement les pores de rayon compris entre 500 et 1000Å (52%) et ceux inférieurs à 500Å (31%) qui contribuent au  $V_p$ . Il y a moins de pores de rayon supérieur à 1000Å.
- Les rayons poreux moyens calculés à partir des courbes sont :
  - Nu1000-50 :  $R_p=1009\text{Å}$
  - Nu1000-30 :  $R_p=943,5\text{Å}$

## Supports à base de PEI750 et de P<sub>4</sub>VPA

Les courbes des volumes poreux cumulés sont présentées dans la figure 3. 5. , pour les supports Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPA5% (courbe a) , Nu1000-30/PEI5% et P<sub>4</sub>VPA5% (courbe b) .

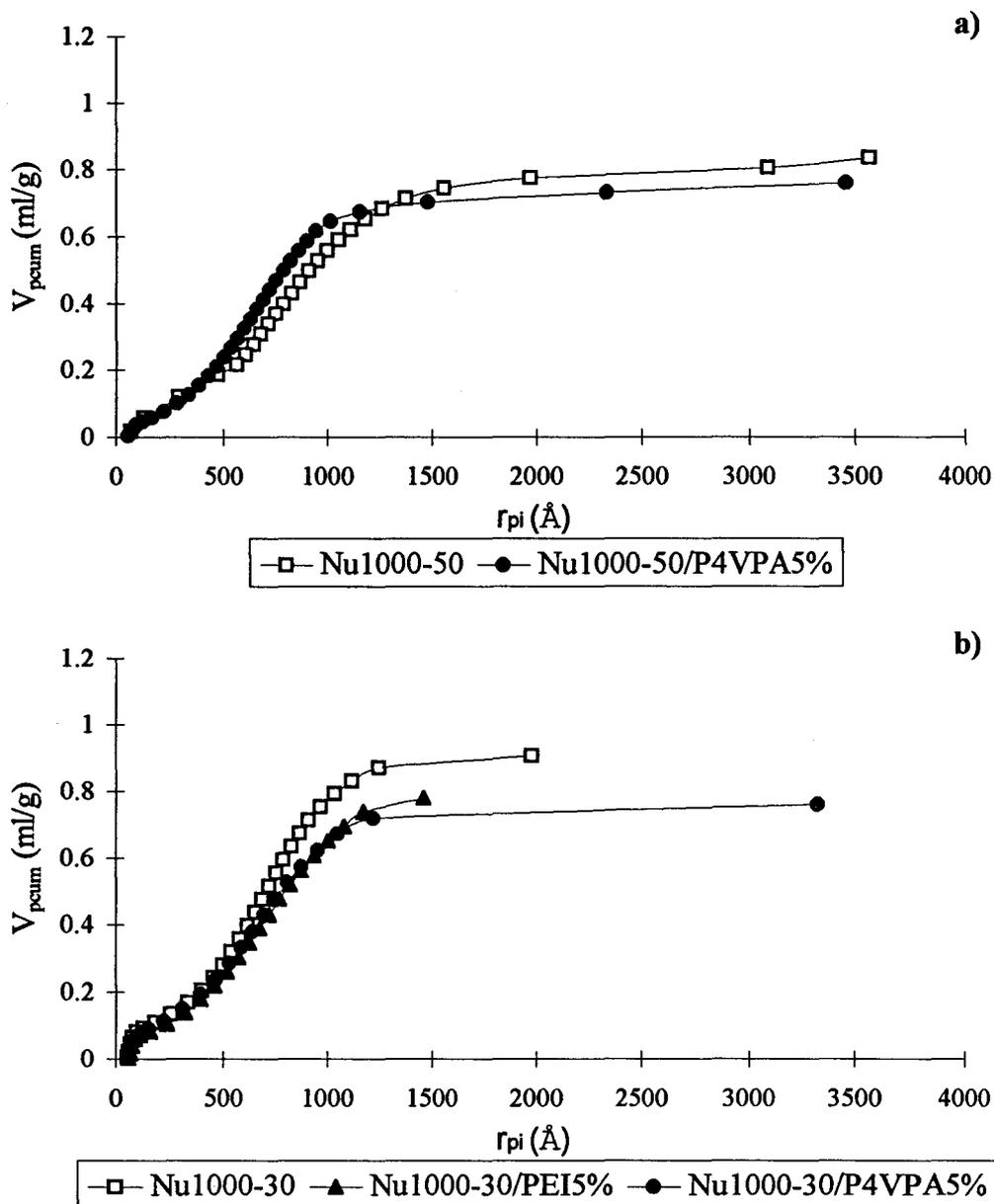


Figure 3. 5. : évolution des volumes poreux cumulés, silices et supports Nu1000  
 a) Nu1000-50, b) Nu1000-30

#### Nu1000-30/PEI5%

- Le tapissage des pores se fait de façon assez uniforme, d'où une diminution du rayon poreux moyen :  $R_p=664,5\text{Å}$ .
- L'évolution de la courbe est faible. On note simplement une légère augmentation de la contribution des pores de rayon compris entre 500 et 1000Å (55,5%) , caractéristique du tapissage de certains macropores.

#### Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPA5% et Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5%

- Pour la Nu1000-50 : il y a augmentation de la contribution des pores de rayon compris entre 500 et 1000Å (54%) . Ce sont les grands macropores qui se tapissent de polymère. Leur contribution au  $V_p$  diminue, elle passe de 36,5 à 18,5%.

On note quelques pores de rayon compris entre 500 et 1000Å, qui se sont également tapissés de P<sub>4</sub>VP car la contribution des pores de rayon inférieur à 500Å a augmenté (27,5%). Le rayon poreux moyen calculé est de 801Å.

- Pour la Nu1000-30 : il n'y a aucune modification des contributions à V<sub>p</sub> par rapport à la silice vierge. La P<sub>4</sub>VP a donc tapissé les pores de façon uniforme. Le rayon poreux moyen calculé est de 779Å.

### **1. 3. 3. Conclusion**

Comme pour les silices Nu100, cette étude met en évidence des différences de la structure poreuse en fonction de la granulométrie. Mais, contrairement aux Nu100-30 pour lesquelles le volume poreux est dû aux plus grands pores, dans ce cas c'est la Nu1000-50 qui présente la plus grande contribution des macropores.

Cette différence de structure poreuse entraîne des différences au niveau de l'enrobage des billes par les polymères. Dans le cas des Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPAS5%, ce sont essentiellement les macropores qui sont affectés. Pour les Nu1000-30, l'enrobage semble se faire de façon assez uniforme, quel que soit le polymère.

## **2. Etude en microscopie optique**

La microscopie optique est une technique d'observation simple et rapide [10, 11] .  
L'observation en microscopie optique de nos gels et supports nous a permis d'obtenir deux types d'informations :

- La taille et la forme des particules de silice (analyse de la granulométrie) .
- Les particularités de la structure des particules.

### **2. 1. Présentation de la technique**

#### **2. 1. 1. Appareillage**

Les observations sont faites sur un microscope optique OLYMPUS BHS, équipé d'une lampe halogène et d'un appareil photographique. Les observations sont faites en réflexion et en transmission.

Les grossissements utilisés varient de x5 à x100 pour le microscope, soit de x50 à x1000 sur les photographies. La résolution maximale obtenue est de l'ordre de 1 $\mu$ m.

#### **2. 1. 2. Analyse de la granulométrie**

Il existe de nombreuses méthodes d'analyse de la granulométrie : tamisage, compteur Coulter, sédimentation [12] ...

Cependant la microscopie optique est la technique la plus fréquemment utilisée car c'est la seule qui permet l'observation et la mesure de particules isolées [13] .

#### ***Préparation de l'échantillon***

Il s'agit de préparer une lame avec une quantité suffisante de billes de silice. Dans le cas de problèmes de dispersion, il est possible d'incorporer la poudre à un liquide visqueux au sein duquel la dispersion est totale.

#### ***Détermination de la distribution en nombre***

L'analyse de la granulométrie par microscopie optique nécessite soit l'utilisation d'un graticule d'oculaire, qui comprend des rectangles définissant des dimensions de champs et des cercles de référence, soit d'une grille étalonnée déposée sur la lamelle.

Nous avons utilisé une grille. Chaque case est numérotée, et photographiée. Nous avons mesuré les diamètres de chaque bille à l'intérieur des différentes cases.

Nous avons défini quatre classes de taille (diamètre) pour chaque granulométrie, puis déterminé la fréquence en nombre de chacune d'elles.

## *Expression des résultats*

La fréquence de chaque classe est exprimée en fréquence relative ( $\phi$ , en %) , et tracée en fonction des différentes classes de taille (diamètre en microns) . On peut ainsi évaluer le diamètre moyen des billes ( $d$ ) .

## **2. 2. Résultats de l'analyse de la granulométrie**

Cette analyse a été réalisée sur 1500 billes de silice non abîmées (pour chaque gel) . L'écart relatif reflétant les incertitudes de mesure est de 5%. Les fréquences sont représentées sous forme d'histogrammes.

### **2. 2. 1. Silices Nu100-50 et Nu1000-50**

L'histogramme de répartition en taille de ces silices est présenté dans la figure 3. 6. :

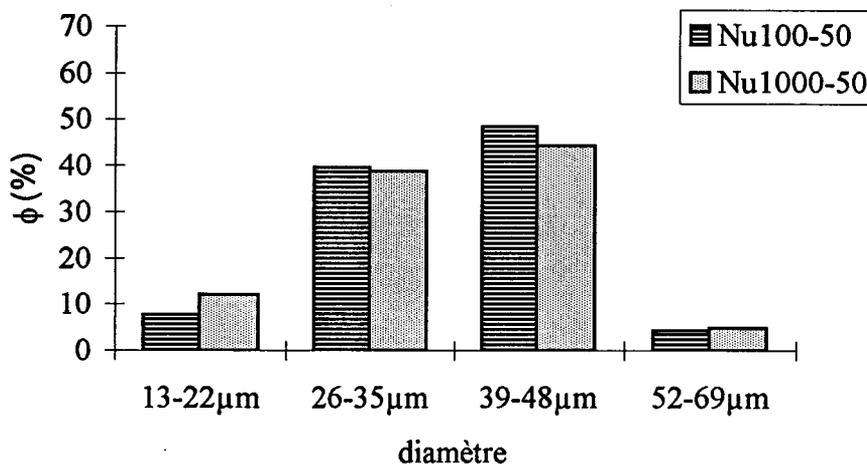


Figure 3. 6 : histogramme de répartition en taille des Nu100-50 et Nu1000-50

Les deux silices, se présentant sous forme de particules sphériques, ont des répartitions en taille comparables : leur diamètre est compris entre 13 et 69μm alors que le fournisseur indique un diamètre compris entre 40 et 63μm.

En fait 90% des billes ont un diamètre compris entre 26 et 48μm.

Les diamètres moyens calculés sont inférieurs à 50μm (diamètre moyen du fournisseur) :

Nu100-50 :  $d=36\mu\text{m}$

Nu1000-50 :  $d=37\mu\text{m}$

### **2. 2. 2. Silices Nu100-30 et Nu1000-30**

L'histogramme de répartition en taille de ces silices est présenté dans la figure 3. 7. :

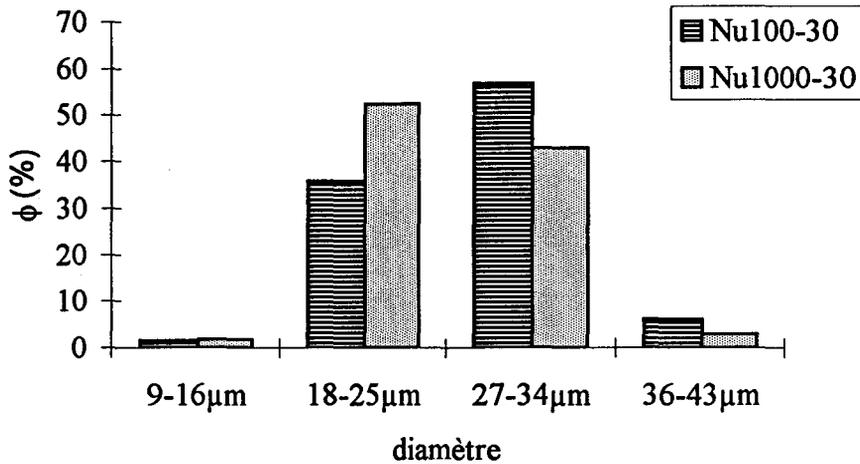


Figure 3. 7. : histogramme de répartition en taille des Nu100-30 et Nu1000-30

La Nu100-30 présente davantage de grandes billes que la Nu1000-30.  
Les billes, toutes sphériques, ont un diamètre compris entre 9 et 43μm, alors que le fournisseur indique une fourchette de 25 à 40μm.  
En fait 80 à 90% des billes ont un diamètre compris entre 18 et 24μm.  
Les diamètres moyens calculés sont inférieurs à 30μm (diamètre moyen du fournisseur) :  
Nu100-30 :  $d=25,5\mu\text{m}$   
Nu1000-30 :  $d=27,5\mu\text{m}$

### 2. 2. 3. Silice Nu1000-10

L'histogramme de répartition en taille des Nu1000-10 est présenté dans la figure 3. 8. :

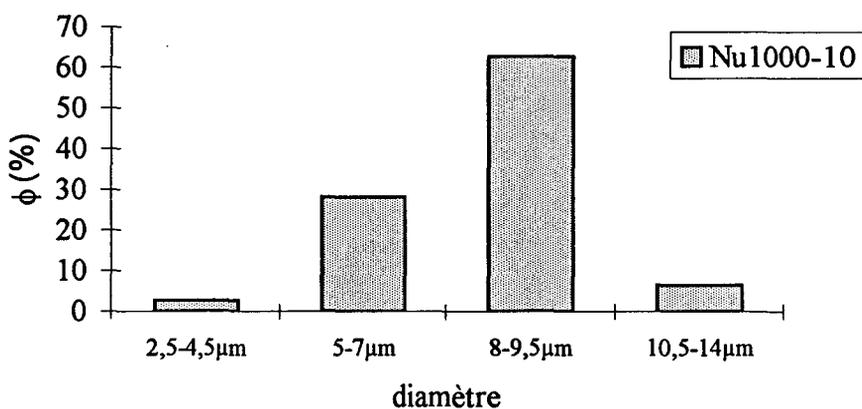


Figure 3. 8. : histogramme de répartition en taille des Nu1000-10

Les billes de silice, bien sphériques présentent un diamètre compris entre 2,5 et 14μm, alors que le fournisseur indique un diamètre compris entre 8,5 et 11,5μm.  
Mais plus de 80% des billes ont un diamètre compris entre 5 et 9,5μm,  
Le diamètre moyen calculé est inférieur à 10μm (diamètre moyen du fournisseur) :  
Nu1000-10 :  $d=8\mu\text{m}$

## **2. 2. 4. Conclusion**

Dans tous les cas la fourchette obtenue est plus large que celle proposée par le fournisseur, et elle est décalée vers des valeurs plus faibles.

La diminution du diamètre moyen peut être gênante pour le remplissage des colonnes CLHP, car des particules de trop petite taille entraînent des problèmes de colmatage.

La plus grande dispersité en taille entraîne l'élargissement des pics dans la séparation en CLHP.

## **2. 3. Observations des silices et supports Nu1000**

La figure 3. 9. présente différentes photographies de silices et supports de diamètre moyen 50, 30 et 10 $\mu$ m, à différents grossissements. Toutes les photographies sont prises en mode transmission, sauf MO7 prise en mode réflexion (support : lamelle de laiton) .

### **2. 3. 1. Aspect général**

Comme le montrent les photographies, les billes sont bien régulières, sphériques, quelle que soit leur granulométrie (MO1, MO2, MO7) .

On note la présence de nombreuses billes abîmées, cassées. Parallèlement à l'étude de la granulométrie nous avons évalué le pourcentage de billes abîmées :

Nu1000-50 : 29%

Nu1000-30 : 6%

Nu1000-10 : 2%

Plus les billes sont grosses, plus elles sont fragiles. La quantité de Nu1000-50 abîmées est importante.

Quand on augmente le grossissement, la surface de certaines Nu1000 apparaît tourmentée (MO3 : Nu1000-30, MO4 et MO5 : Nu1000-50) . On remarque la présence d'un trou central, bien régulier, à partir duquel s'initient parfois des fissures. La bille est légèrement aplatie du côté de ce trou, qui peut présenter différentes tailles (de 3 à 30 $\mu$ m suivant la granulométrie) .

Les billes enrobées de polymère ont également été observées (MO6(1) : Nu1000-50 vierges, MO6(2) : Nu1000-50 enrobées de PEI) . On observe beaucoup plus de billes abîmées, écrasées quand elles sont enrobées.

Cet endommagement provient probablement du processus d'enrobage : dégazage (ultra-sons), agitation ... La proportion de Nu1000-50 abîmées est, dans ce cas, considérable.

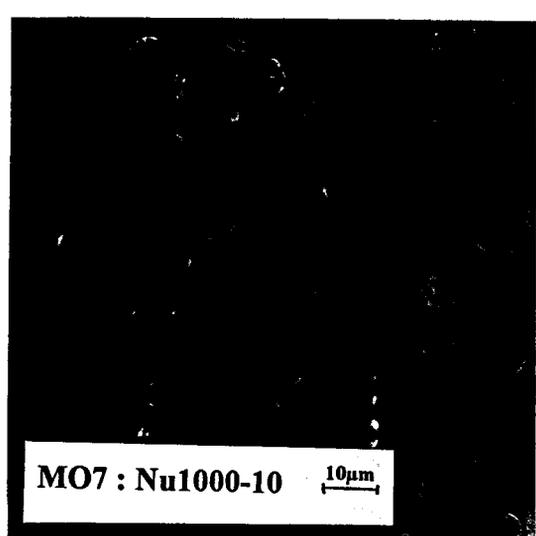
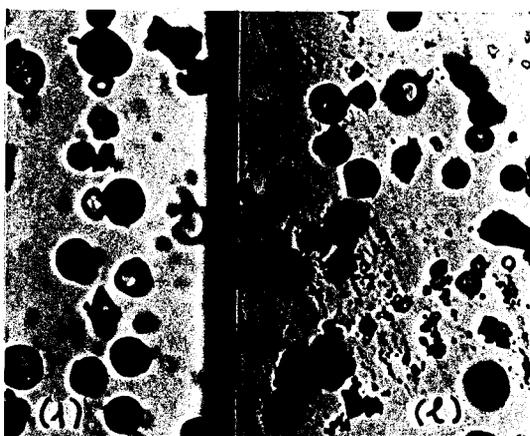
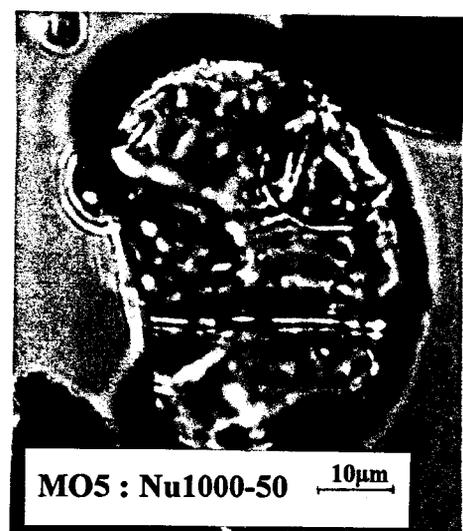
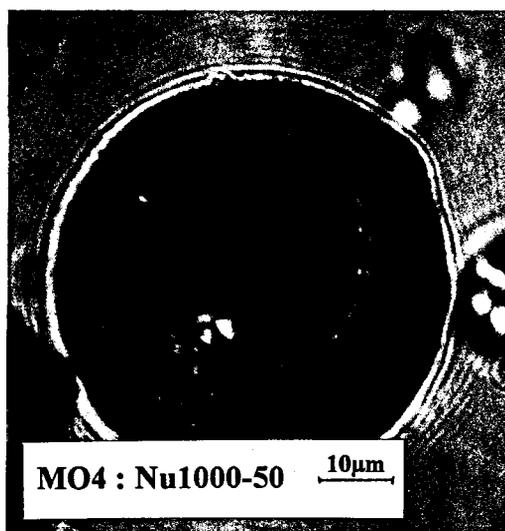
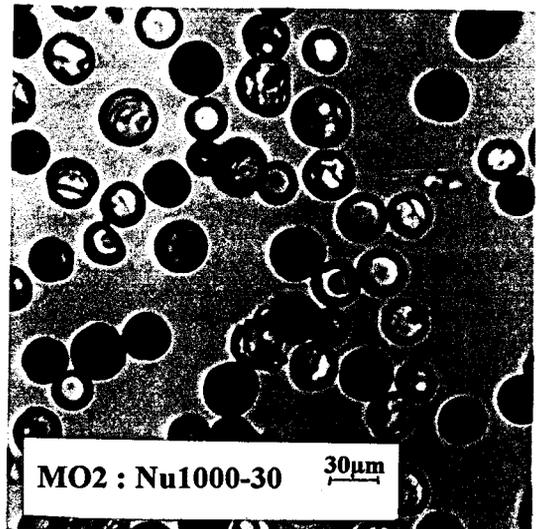
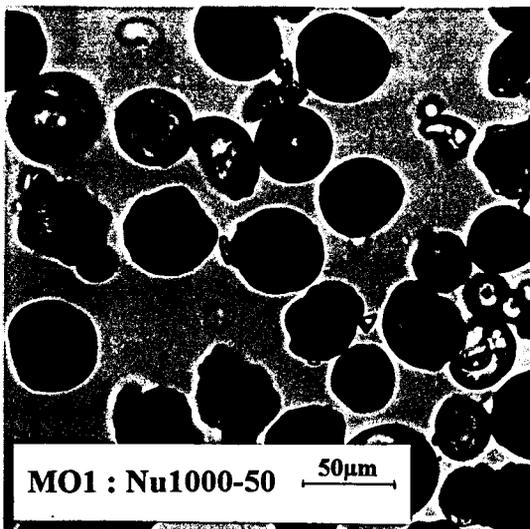


Figure 3. 9. : planche de photographies de silices et supports Nu1000 (microscopie optique)

### 2. 3. 2. Hétérogénéité de la texture poreuse

Les silices (et supports Nu1000, car il n'existe pas de différences entre silices vierges et enrobées à cette échelle d'observation, sauf davantage de billes abîmées) présentent de grandes différences de contraste, quelle que soit la granulométrie.

En transmission : des billes **transparentes** (blanches) , **colorées** (jaune, rouge, orange) et **sombres** (noires) apparaissent (MO1 et MO2 de la figure 3. 9. ) .

Cette variation dans les couleurs perçues est le résultat du processus de diffusion de la lumière. Elle est le signe d'une texture poreuse hétérogène pour les billes de grande porosité, quelle que soit leur diamètre.

#### *Dispersion de la lumière*

La dispersion de la lumière par un échantillon apparaît quand il y a hétérogénéité de l'indice de réfraction par cet échantillon. Elle dépend de la taille de cette hétérogénéité ( $e$ ) par rapport à la longueur d'onde d'observation (c'est à dire la longueur d'onde du faisceau lumineux incident,  $\lambda_{\text{obs}}$ ) [14] .

Il y a dispersion pour  $e \geq \frac{\lambda_{\text{obs}}}{4}$  , avec dans notre cas  $\lambda_{\text{obs}}=4000-8000\text{\AA}$ .

Dans le cas des billes observées, la dispersion de la lumière existe à cause de la juxtaposition des pores (indice de réfraction de 1, correspondant à celui de l'air) et de la silice (indice de réfraction de l'ordre de 1,4) .

La couleur des billes est donc relative à la taille des pores en surface.

#### *Corrélations avec la taille des pores*

Les billes qui apparaissent **blanches** en transmission présentent une faible dispersion des radiations lumineuses. Pratiquement toutes les radiations lumineuses traversent l'échantillon.

C'est le signe d'une texture assez compacte en surface :  $e < \frac{\lambda_{\text{obs}}}{4}$  .

Les pores présents en surface ont donc une taille inférieure à 1000-2000Å.

Les billes qui apparaissent **noires** présentent une grande dispersion de la lumière. La structure en surface est beaucoup moins compacte. Dans ce cas la taille des pores est bien supérieure à 1000-2000Å.

Les billes **colorées** sont celles qui absorbent une certaine longueur d'onde du faisceau lumineux grâce aux pores de taille comprise entre 1000 et 2000Å :

- La couleur **jaune** correspond à l'absorption de la radiation bleu ( $e=1087-1200\text{\AA}$ ) .
- La couleur **orange** correspond à l'absorption de la radiation vert-bleu ( $e=1200-1225\text{\AA}$ ).
- La couleur **rouge** correspond à l'absorption de la radiation bleu-vert ( $e=1225-1250\text{\AA}$ ) .

Comme le montrent MO7 (Nu1000-10 sur un support en laiton, observées en réflexion) de la figure 3. 9. et le tableau 3. 3. , les observations en réflexion révèlent les couleurs complémentaires des observations en transmission :

observations en transmission	observations en réflexion
noir	blanc
rouge/orange	bleu clair
jaune	bleu
blanc	gris

Tableau 3. 3. : contrastes en microscopie optique

Les répartitions en taille des rayons poreux, basées sur un modèle de pore cylindrique, ont mis en évidence la présence de très grands macropores.

On retrouve ici l'illustration de l'hétérogénéité de la structure poreuse, tout au moins en surface des billes, même si la notion de taille de pore est délicate. En effet, e est difficile à rapprocher du rayon poreux déterminé dans l'hypothèse de pores cylindriques.

Cette hétérogénéité semble localisée : il y a des billes avec une prédominance de très grands pores, d'autres avec une prédominance de pores de taille comprise entre 1000 et 2000Å.

### 2. 3. 3. Histogrammes de répartition des "couleurs"

Au cours de l'analyse de la granulométrie, nous avons évalué le pourcentage relatif de billes blanches, noires et colorées (pour les Nu1000-50 et Nu1000-30 non abîmées). Les résultats sont présentés dans la figure 3. 10. , sous forme d'histogramme :

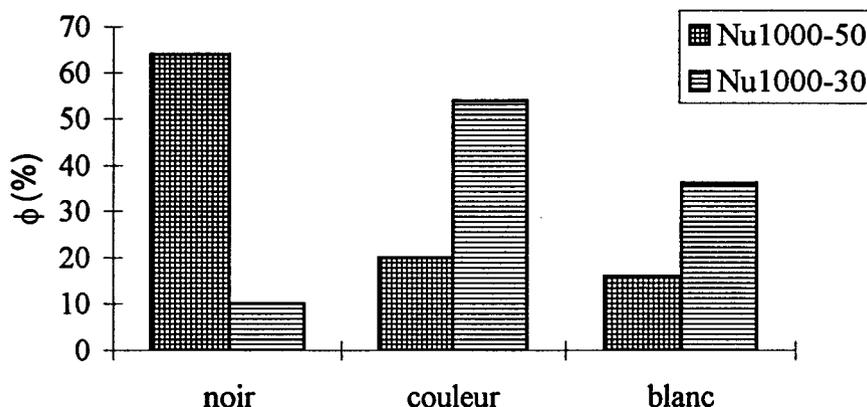


Figure 3. 10. : histogramme de répartition des "couleurs" des Nu1000 (observées en mode transmission)

Les Nu1000-30 présentent 10% de billes noires, contre plus de 60% pour les Nu1000-50. Cette étude met donc en évidence les nombreuses billes noires pour la Nu1000-50, confirmée par les observations en microscopie optique (MO1 et MO2 de la figure 2. 19. ). Ce sont les billes colorées qui prédominent pour les Nu1000-30.

Les Nu1000-50 sont donc celles qui présentent les structures les moins compactes, tout au moins en surface. Les répartitions des pores ont déjà mis en évidence la présence de très grands pores. Mais cette étude montre qu'ils semblent être rassemblés sur certaines billes. Cela explique également la plus grande fragilité de ces billes.

## **2. 4. Observations des silices et supports Nu100**

La figure 3. 11. présente différentes photographies de silices de diamètre moyen 50 et 30 $\mu$ m, à différents grossissements. Les trois photographies sont prises en mode transmission.

### **2. 4. 1. Aspect général**

Les photographies de la figure 3. 11. révèlent que ces billes, quelle que soit leur granulométrie, sont également bien régulières (MO8, MO9, MO10) . Leur surface est moins tourmentée, plus lisse que les Nu1000.

Il y a moins de billes abîmées, leur structure plus compacte leur confère une plus grande résistance mécanique. Mais les billes de plus grande granulométrie restent les plus fragiles :

Nu100-50 : 12%

Nu100-30 : 4%

Elles présentent, de façon moins systématique que les Nu1000, un trou central sphérique qui semble également les fragiliser.

### **2. 4. 2. Texture poreuse**

Les billes présentent toutes le même contraste : blanches en transmission et grises en réflexion, comme on pouvait s'y attendre.

Les courbes de répartition des rayons de pores mettent en évidence un rayon poreux compris entre 10 et 150 $\text{Å}$ , bien en dessous de  $\frac{\lambda_{\text{obs}}}{4}$ .

L'hétérogénéité de la structure poreuse des Nu100 ne peut pas être mise en évidence par cette technique.

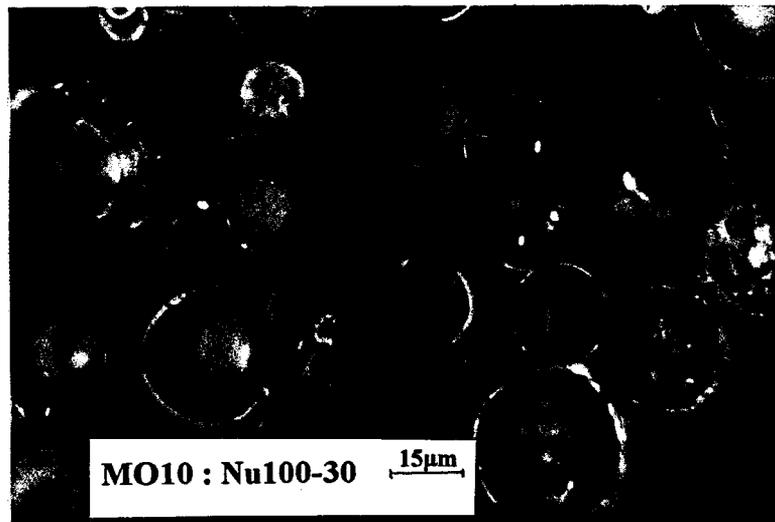
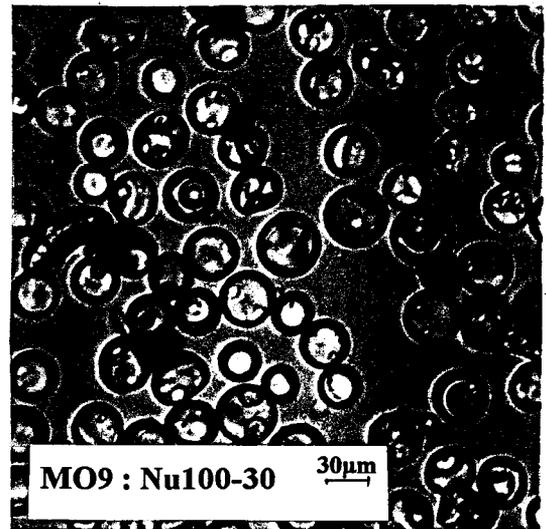
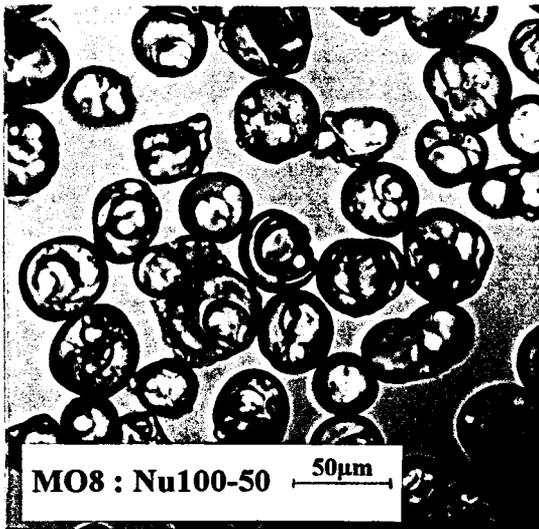


Figure 3. 11. : planche de photographies de silices et supports Nu100 (microscopie optique)

## **3. Etude en microscopie électronique à balayage**

### **3. 1. Présentation de la technique**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est utilisée car elle présente l'intérêt de pouvoir observer n'importe quel type de surface. L'utilisation de faisceaux électroniques de longueur d'onde plus faible que ceux utilisés en microscopie optique permet d'obtenir une grande résolution et des profondeurs de champ importantes [15].

#### **3. 1. 1. Principe et appareillage**

L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons, entraînant des interactions avec la matière. Ces interactions conduisent à l'émission de différents types d'électrons, notamment des **électrons secondaires** et des **électrons rétrodiffusés** [16].

Les informations provenant de ces électrons sont transformées en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube TV à balayage synchrone.

#### ***Emission d'électrons secondaires***

Ces électrons, de faible énergie, proviennent de la couche superficielle de l'échantillon. Emis en grande quantité, ils forment une image représentative de la surface de l'échantillon car la taille de la zone de réémission est de l'ordre de grandeur de la sonde.

On obtient une image de topographie qui donne une bonne représentation du relief de cette surface.

#### ***Emission d'électrons rétrodiffusés***

Ces électrons, dont l'énergie est proche de celle du faisceau incident, sont engendrés par des atomes de numéro atomique élevé (comme l'or, le plomb ...).

Emis en faible quantité, ils donnent une image de composition, représentative du contraste chimique de l'échantillon.

Il existe également des électrons qui sont absorbés par l'échantillon, d'autres qui sont diffractés comme les électrons Auger. Ceux-ci nécessitent un détecteur spécifique (microscopie Auger).

Au cours de l'interaction des électrons primaires avec la matière, il y a émission de photons lumineux provenant de l'interaction du faisceau incident avec les électrons des couches externes des atomes. Ils sont à l'origine du phénomène de cathodoluminescence.

Il y a également émission de photons X, provenant de l'interaction du faisceau électronique avec les électrons des couches électroniques profondes des atomes.

Les énergies (ou les longueurs d'onde) de ces photons sont caractéristiques des éléments chimiques qui les ont générés. C'est le principe de la microsonde électronique, permettant d'accéder à la composition chimique locale d'un échantillon. Cette technique est détaillée dans le Chapitre 4.

Le microscope électronique à balayage est constitué d'une enceinte à vide (le vide atteignant  $10^{-6}$  Torr pour une meilleure résolution), d'une colonne optique, d'un ensemble de détecteurs et d'un dispositif porte-échantillon.

### ***Appareillage***

Les observations en MEB ont été réalisées sur un HITACHI S2500, au Laboratoire de Mécanique de l'Ecole Centrale de Lille (URA CNRS 1441).

Toutes les conditions ont été réunies afin d'accéder à un grossissement maximum (résolution maximale de 200-500Å) :

- Tension d'accélération de 20KV.
- Utilisation du détecteur d'électrons secondaires à haute résolution.
- Distances de travail de 2 à 3mm.

### **3. 1. 2. Préparation des échantillons**

Les échantillons sont déposés sur une pastille de colle au carbone, sur un support laiton, avant d'être collé sur le porte-échantillon du MEB avec de la laque d'argent.

Il est indispensable de métalliser les échantillons non conducteurs avec une fine couche d'or ou de carbone afin de minimiser les effets de charge.

Le plus gros problème rencontré au cours de cette étude a été la métallisation de l'échantillon. Les supports ne sont pas du tout conducteurs, et surtout ils se présentent sous forme de billes ce qui rend la métallisation délicate. Toute la surface de la bille ne peut pas être recouverte de façon homogène, à cause de la forme sphérique.

De plus, la métallisation peut avoir des conséquences sur la structure poreuse observée.

Ce type de problème a été rencontré lors de l'observation d'aérogels de silice [17]. Les auteurs ont remarqué que les échantillons métallisés à l'or sont partiellement détruits.

Il y a augmentation de la porosité en surface des échantillons, par rapport à ceux recouverts d'un mélange carbone-platine.

Afin de nous affranchir de ces effets, nous avons comparé deux échantillons identiques de silice Nu1000-50 : l'un métallisé à l'or et l'autre au carbone. Aucune différence de texture poreuse est apparue.

Notre plus gros problème a été d'obtenir une surface suffisamment conductrice. Il se développe actuellement un nouveau type de microscope électronique à balayage (*ESEM, Electroscan Environmental Scanning Electron*) où la métallisation des échantillons non conducteurs n'est pas nécessaire [18].

Dans ce cas le faisceau électronique interagit avec un gaz dans la chambre de l'échantillon, formant des ions positifs qui neutralisent les charges à la surface de l'échantillon.

Nous avons observé nos gels de silice grâce à cette technique (LPCIA, Université d'Artois, Lens) , mais comme le vide n'est pas très poussé, la résolution n'est pas suffisante pour observer de façon approfondie la texture poreuse des billes.

En fait les meilleures photographies ont été obtenues avec des échantillons ayant subi une longue métallisation à l'or, en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau du métalliseur.

### 3. 2. Structure des silices et supports

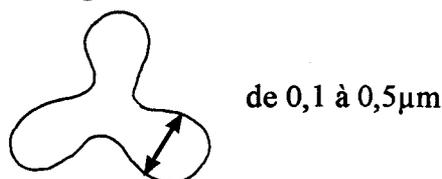
Les observations en MEB confirment la polydispersité en taille ainsi que les nombreuses billes abîmées mises en évidence par microscopie optique. Elles révèlent également les hétérogénéités de la structure poreuse, mais à une échelle plus petite.

#### 3. 2. 1. Silices et supports Nu1000

La figure 3. 12. présente une planche de photographies de MEB .

Une bille de silice poreuse de grande porosité est constituée d'un agglomérat de petites particules (MEB1 : Nu1000-30, MEB2 : Nu1000-50) . Ces particules présentent la forme de fibrilles, nous les appelleront **particules élémentaires** dans la suite de ce travail. Cette structure est caractéristique d'une **structure poreuse corpusculaire**.

Les particules élémentaires de toutes les Nu1000 (quelle que soit la granulométrie) présentent la forme et les dimensions présentées dans la figure 3. 13. :



*Figure 3. 13. : représentation schématique d'une particule élémentaire*

Cet agglomérat de particules se rencontre quelle que soit la granulométrie du gel de silice observé.

C'est l'agencement de ces particules élémentaires qui détermine la porosité de la bille : les interstices laissés entre les particules forment les pores.

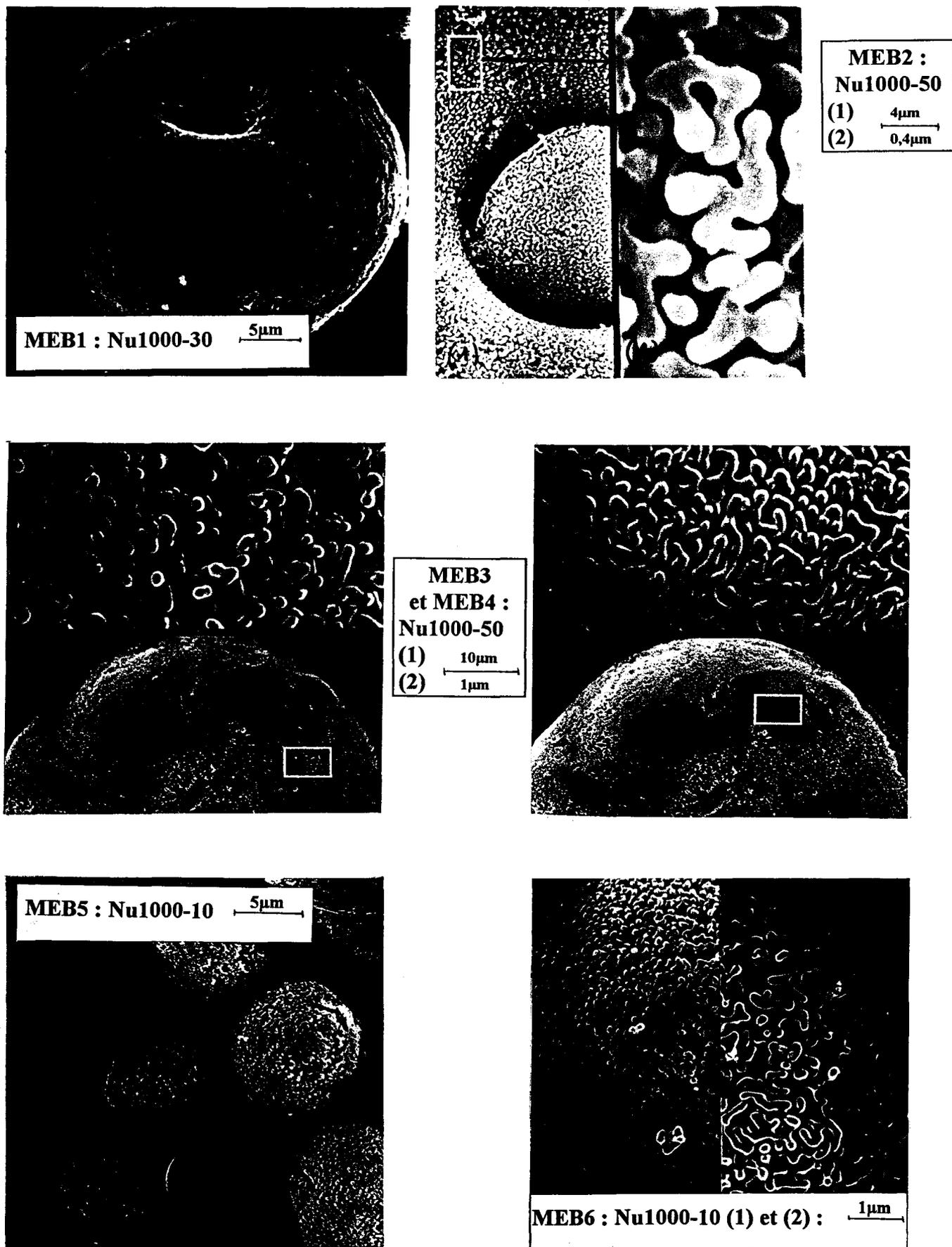


Figure 3. 12. : planche de photographies de silices et supports Nu1000 (MEB)

## ***Agencement des particules élémentaires***

Cet agencement n'est pas homogène, on note des différences :

- **Sur une même bille** : (MEB3 et MEB4 : Nu1000-50 )

Il y a certaines billes pour lesquelles des zones "lisses" (correspondant à un *agencement compact*, MEB4) côtoient des zones "éclatées" (correspondant à un *agencement lâche*, MEB3) . Ces billes présentent donc une structure poreuse très hétérogène.

- **D'une bille à une autre** : (MEB5 et MEB6 : Nu1000-10)

Certaines billes présentent, en surface, un *agencement très compact* des particules. D'autres, au contraire, présentent un *agencement très lâche*. Les particules élémentaires forment un véritable réseau en trois dimensions.

### ***Agencement compact***

Les particules élémentaires sont fortement reliées entre elles.

Ces liaisons sont probablement dues aux traitements thermiques poussés que subit le gel de silice au cours de son processus de fabrication.

Il y a formation de ponts siloxanes entre particules, par déshydroxylation, conduisant à la densification de la silice, tout au moins en surface. Cela donne une surface assez lisse, où peuvent apparaître de véritables canaux (MEB4 et MEB6(1)) .

Dans le cas de MEB4, la taille des pores est de l'ordre de 800-1000Å.

Ce type d'agencement se trouve surtout à la surface de certaines billes, conduisant parfois à la formation d'une coquille, ou d'une sorte de croûte assez épaisse quand les particules sont très fortement reliées entre elles. Dans ce cas les pores sont très petits.

### ***Agencement lâche des particules***

Dans ce cas les particules élémentaires sont à peine reliées entre elles. Les pores formés sont donc très grands : quelques milliers d'Å (MEB3 et MEB6 (2)) .

Ces deux types d'agencements (d'une bille à une autre et sur une même bille) se retrouvent pour les trois granulométries étudiées : 10, 30 et 50µm. Mais on retrouve plus facilement des agencements différents sur une même bille pour les billes de plus grand diamètre (50µm) , alors que les différences d'agencement d'une bille à une autre sont plus prononcées pour les billes de diamètre 10µm. On a retrouvé ce phénomène pour des billes de Si1000-10 (gel de chez Merck) .

## **3. 2. 2. Silices et supports Nu100**

La figure 3. 14. présente une planche de photographies de MEB.

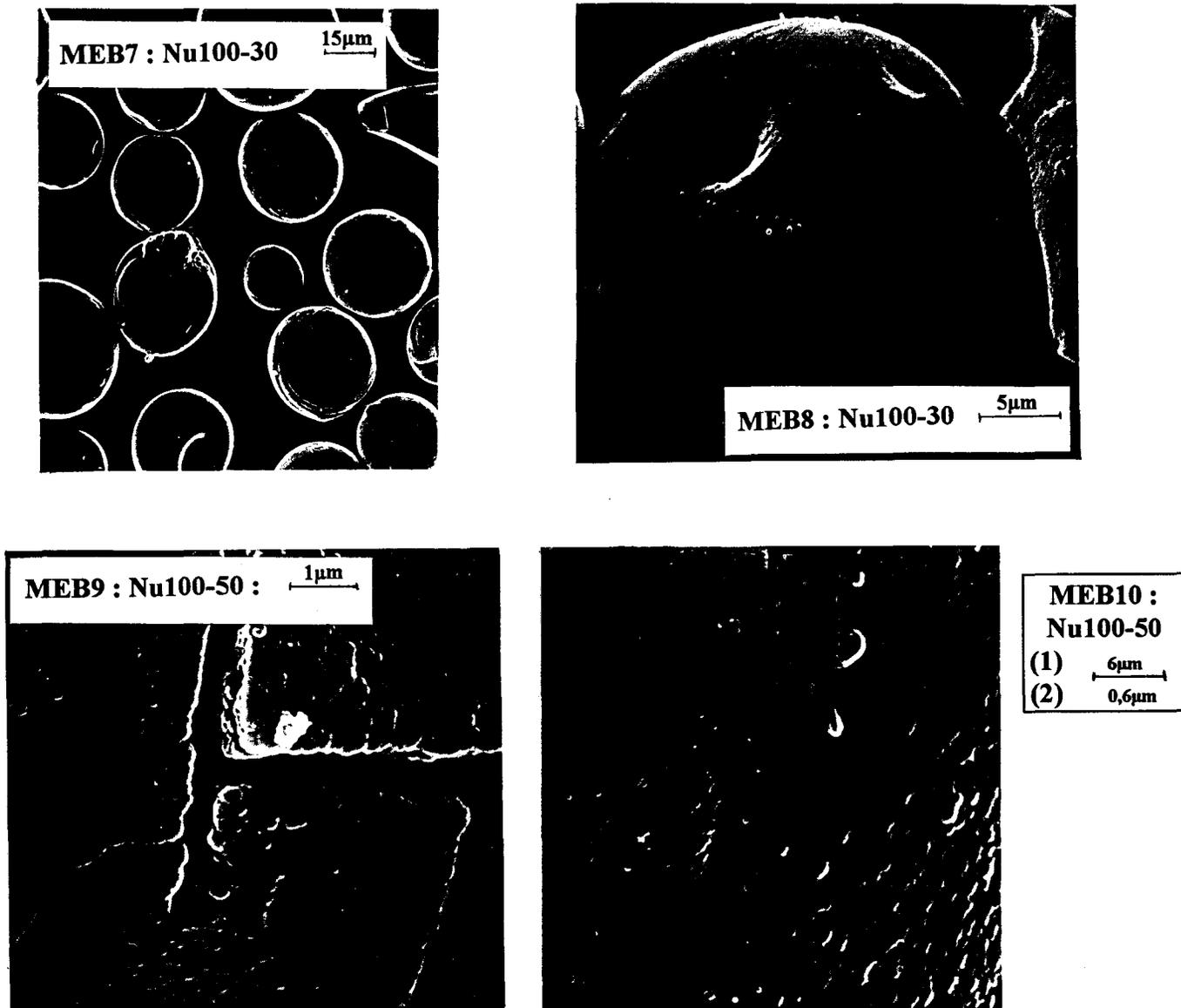


Figure 3. 14. : planche de photographies de silices et supports Nu100 (MEB)

Tout comme les billes de rayon poreux 1000Å, les billes Nu100 sont constituées d'un agencement, très compact, de particules. Mais leur forme exacte, leur taille et le réseau formé sont très difficiles à discerner, même aux forts grossissements. On ne peut que supposer que ce sont les mêmes particules élémentaires que celles constituant les Nu1000.

Les billes sont bien régulières, assez lisses (MEB7 et MEB8 : Nu100-30) .

On devine le réseau de particules quand de grosses fissures divisent la bille (MEB9 : Nu100-50) . Parfois quelques "grands" pores de 500-1000Å apparaissent (MEB 10 (2) : Nu100-50) .

Il existe donc probablement des différences d'agencement, comme le montrent les courbes de répartitions des rayons poreux. Mais la résolution du MEB est, dans ce cas, insuffisante.

### **3. 2. 3. Remarques générales**

Une planche supplémentaire de photographies est présentée en annexe [Annexe 4 : photographies MEB11 à MEB16] .

- La structure des billes permet d'expliquer leur grande fragilité mécanique : surtout pour la Nu1000-50 qui présente les plus grands pores.
- Comme en microscopie optique, on retrouve de nombreux fragments, des billes abîmées. La structure poreuse est d'autant plus démolie que les billes ont subi un enrobage. C'est la seule différence observée en MEB entre billes enrobées et billes vierges (MEB11 : Nu1000-30/PEI5%) .
- Nous avons observé une coquille sur certaines des billes (MEB12 : Nu1000-30) , alors que des études précédentes en MEB sur des silices de grande porosité ( $R_p=4000\text{\AA}$ ) conduisent à l'observation systématique d'une coquille, sur chaque bille [19] , ou que certains auteurs n'observent jamais de coquilles sur les silices de type Nucléosil [20] .
- Parfois la surface externe est si compacte qu'elle forme une grosse "croûte", en dessous de laquelle la structure poreuse interne de la bille semble être constituée d'un agencement très lâche de particules élémentaires (MEB13 : Nu1000-30) .
- De nombreuses billes, quelles que soient leur granulométrie et leur porosité, présentent un trou central, régulier, qui peut atteindre  $30\mu\text{m}$  pour les billes de diamètre moyen  $50\mu\text{m}$ . Certaines billes possèdent plusieurs trous (MEB14 : Nu1000-30) .

Ce trou se forme probablement au cours du processus de fabrication de la bille. Etant donnée sa forme régulière, on peut penser qu'il contribue à la forme bien sphérique des billes, et/ou qu'il s'est formé au cours du processus de séchage de la bille.

La présence de ce trou n'a jamais été rapportée dans la littérature, même par Unger qui a beaucoup étudié la silice poreuse [21] .

- Des fissures peuvent apparaître sur les billes. Elles proviennent probablement des traitements thermiques poussés finaux (MEB16 : Nu1000-30) . Souvent les fissures s'initient à partir du trou.
- Quelques particularités ont été rencontrées, notamment :
  - \* des petites billes bien régulières (formées également de particules élémentaires) coincées à l'intérieur du trou central (MEB15 : Nu1000-50) .
  - \* des amalgames de billes écrasées, formant des amas de  $100$  à  $300\mu\text{m}$ ;
  - \* des billes enfoncées les unes dans les autres, ...

## 4. Conclusion

Cette caractérisation de la texture poreuse des silices (et des supports) montre que chaque bille de silice est effectivement bien sphérique, et qu'elle est constituée d'un agglomérat de fibrilles que nous avons appelées **particules élémentaires** (sans remonter à la notion de structure fractale car la résolution du MEB est insuffisante) .

La texture poreuse est donc une texture de type essentiellement **corpusculaire**. Cela permet de supposer que nos gels de silice ont été fabriqués par la procédure sol-gel. Les particules élémentaires sont probablement formées lors de l'agglomérat des particules noyaux.

Les résultats d'Analyse Élémentaire de nos gels indiquent des traces de carbone. Ce carbone peut être relié à des résidus de polymérisation (monomère de type  $\text{Si}(\text{OCH}_3)$  ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  ) .

Dans l'hypothèse d'une fabrication de nos gels par la procédure sol-gel, les billes ont subi des traitements thermiques poussés tels que le frittage.

Ces traitements à haute température, à l'origine de l'agencement des particules élémentaires, permettent de former le système poreux du gel.

Mais notre étude révèle que cet agencement se fait de façon hétérogène (phénomène bien visible sur les photographies des Nu1000) . L'agencement se fait de façon plus ou moins compacte d'une bille à une autre (phénomène marqué pour les Nu1000-10) ou sur une même bille (phénomène marqué pour les Nu1000-50). Dans le cas des Nu1000-30, on retrouve une contribution égale de ces deux phénomènes.

Cet agencement est beaucoup moins évident pour les Nu100, mais les répartitions des rayons poreux laissent penser que la structure poreuse est également très hétérogène (à une plus petite échelle) , car on distingue sur certaines billes des macropores.

On note également que les traitements thermiques fragilisent les billes, car on remarque la présence de nombreuses fissures. De plus, le processus de fabrication entraîne la présence quasi-systématique (pour les Nu1000) d'un gros trou central.

La structure poreuse des Nu1000 est différente suivant la granulométrie. Donc chaque gel de granulométrie fixée possède son propre processus de fabrication. L'argument des fournisseurs selon lesquels toutes les billes sont fabriquées par le même processus et sont ensuite séparées par tamisage n'est pas valable.

L'hétérogénéité de la structure poreuse est illustrée par les mesures de répartition des pores et les observations en microscopie optique. Les photographies révèlent des différences de contraste (pour les Nu1000) , à relier aux phénomènes de diffusion de la lumière par les particules élémentaires.

Cette technique permet de confirmer que ce sont les Nu1000-50 qui présentent le plus grand nombre de billes avec les plus grands pores, donc avec la structure la plus éclatée. Ce sont également les billes les plus fragiles mécaniquement.

La microscopie optique a montré que les billes présentent des diamètres moyens inférieurs à ceux annoncés par le fournisseur. De même les surfaces spécifiques sont supérieures ou inférieures aux valeurs commerciales (alors qu'elles ont été mesurées par la même technique) .

La Nu1000-50 présente une surface spécifique plus faible que la Nu1000-30, à relier aux plus grands pores (agencement lâche des particules) . D'ailleurs 36,5% des macropores contribuent au volume poreux des Nu1000-50, contre 15% pour les Nu1000-30.

L'enrobage des silices par les polyamines se fait donc en fonction de la texture poreuse des billes. On a vu que l'enrobage endommage les billes, surtout celles de plus grand diamètre et de plus forte porosité.

Dans le cas des Nu100, les polyamines remplissent les mésopores. Il semble que la répartition de la PEI se fait de façon moins homogène que la P<sub>4</sub>VP. La PEI, de structure branchée, remplit les pores de façon mécanique, alors que la P<sub>4</sub>VP semble recouvrir les billes de façon plus homogène.

Dans le cas des Nu1000 , il existe une grande différence de texture poreuse d'une bille à une autre, ou même pour une même bille. Il est donc difficile de relier les courbes de répartition des pores à un ensemble de billes. Cependant, il semble que ce sont les macropores de rayon poreux supérieur à 1000Å qui sont tapissés de polymère.

## **5. Références bibliographiques**

- [1] : D.H. EVERETT, *Characterization of Porous Solids*, Ed. K.K. UNGER et al., Amsterdam, 1 (1988)
- [2] : J. CHARPIN, B. RASNEUR, *Techniques de l'Ingénieur*, 1, P1050 (1987)
- [3] : D.K. EFREMOV, V.B. FENELONOV, *Pure and Applied Chemistry*, 65(10), 2209 (1993)
- [4] : C.J.G. VAN DEN GRIFT, J.W. GEUS, H. BARTEN, R.G.I. LEFERINK, J.C. VAN MILTENBURG, A.T. DEN OUDOUN, *Characterization of Porous Solids*, Ed. K.K. UNGER et al., Amsterdam, 619 (1988)
- [5] : S. BRUNAUER, P.H. EMMET, E. TELLER, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309 (1938)
- [6] : E.P. BARETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 37 (1951)
- [7] : O.V. NE CHAYENA, M.V. TSILIPOTKA, A.A. TAGER, T.P. NETMENKO, *Vysikomolekulyarnye. Soedineniya*, A17(10), 2347 (1950)
- [8] : A. DELSENY, G. SCHVEDECKER, *Commissariat à l'Energie Atomique*, n°195 (1974)
- [9] : J. CHARPIN, B. RASNEUR, *Techniques de l'Ingénieur*, 10, P1045 (1982)
- [10] : M. ARNOLD, *Techniques de l'Ingénieur*, 10, P860 (1993)
- [11] : B. SMITH, D. CHOUCAN, *La Recherche*, 22(238), 1510 (1991)
- [12] : R.E. MAJORS, *LC-GC INT.*, 7(1), 8 (1994)
- [13] : T. ALLEN, *Techniques de l'Ingénieur*, 10, P1040 (1988)
- [14] : J. FAGET, L. MARTIN, *Optique Physique*, Ed. Vuibert, Bruxelles (1965)
- [15] : C. LE GRESSUS, *Techniques de l'Ingénieur*, 1, P865 (1995)
- [16] : J.P. EBERHART, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod, Paris (1989)
- [17] : J.L. ROUSSET, A. BOUKENTER, B. CHAMPAGNON, J. DUMAS, E. DUVAL, J.F. QUINSON, J. SERUGHETTI, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2, 8445 (1990)
- [18] : R.E. CAMERON, *TRIP*, 2(4), 116 (1994)
- [19] : A SERRES, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Institut Galilée, Paris-Nord (1994)
- [20] : N. TANAKA, K. KIMATA, T. ARAKI, H. TSUCHIYA, K. HASHIZUME, *Journal of Chromatography*, 544, 319 (1991)
- [21] : K.K. UNGER, *Porous Silica*, Ed. Elsevier, Amsterdam (1979)

**1<sup>ère</sup> Partie : Synthèse et caractérisation physico-chimique  
des supports silice / polyamine**

---

**Chapitre 4**

**Etude de l'adsorption  
des polyamines sur silice**

## Chapitre 4 : Etude de l'adsorption des polyamines sur silice

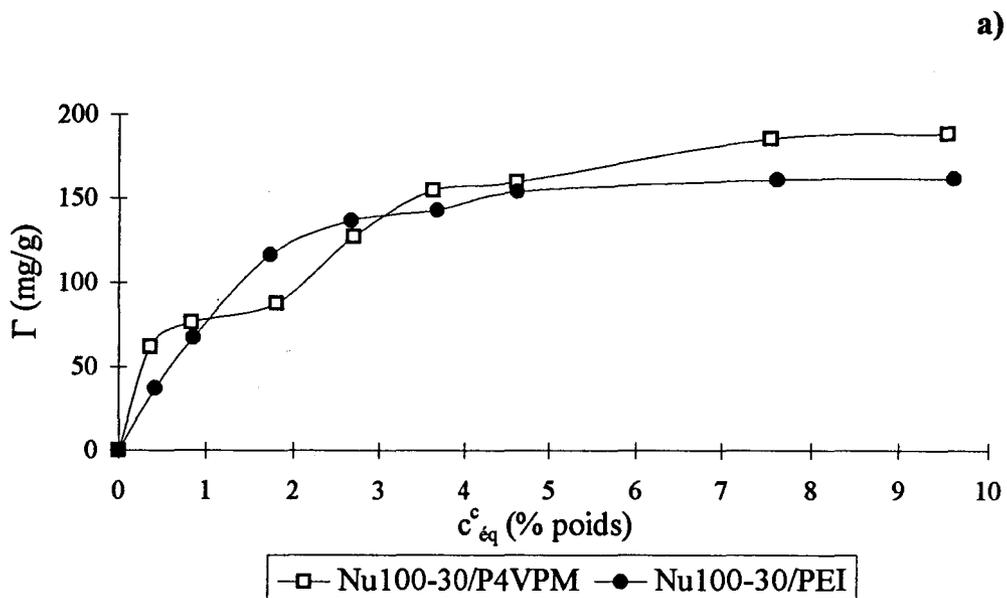
### 1. Introduction : présentation des isothermes d'adsorption

Nous avons utilisé diverses techniques pour étudier l'adsorption des polyamines sur nos gels de silice. Toutes ces techniques nous donnent des renseignements complémentaires, mais aussi des informations qui se recoupent et donc confortent nos interprétations.

Parallèlement à l'étude de l'interface silice/polyamine, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption de la PEI et de la P<sub>4</sub>VP sur deux gels de porosités différentes. Ils sont présentés ci-dessous.

#### *Isothermes d'adsorption*

La figure 4. 1. présente les isothermes d'adsorption (quantité adsorbée ( $\Gamma$ ) en fonction de la concentration en polymère au cœur de la solution, et à l'équilibre ( $c_{\text{éq}}^c$ )) de la P<sub>4</sub>VPM et de la PEI750 sur les silices Nu100-30 (courbes a) et Nu1000-30 (courbes b).



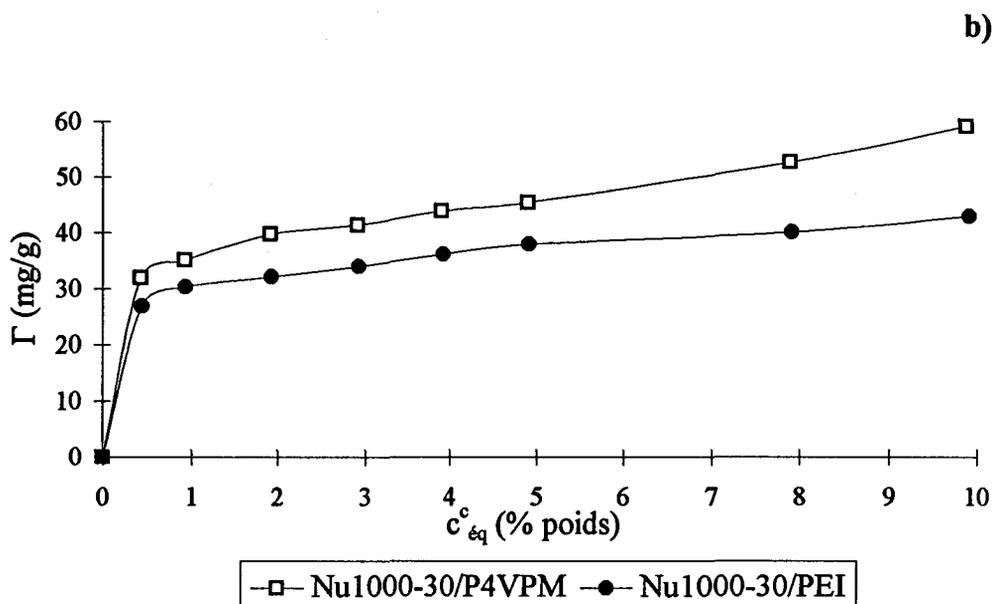


Figure 4. 1. : isothermes d'adsorption de la P<sub>4</sub>VPM et de la PEI  
 a) Nu100-30, b) Nu1000-30

Les 4 isothermes présentés sont globalement de type haute-affinité, on atteint progressivement (courbes a : Nu100-30) ou rapidement (courbes b : Nu1000-30) un pseudo-plateau.

- **Dans le cas des Nu100-30** : ce plateau est atteint pour la PEI et la P<sub>4</sub>VP pour une valeur de  $c^c_{\epsilon q}$  de l'ordre de 3,6%, correspondant à des enrobages effectués avec des solutions de polymère de concentration initiale  $c=4\%$ .

Les quantités adsorbées diffèrent peu suivant la nature du polymère ( $\Gamma=155\text{mg/g}$  et  $143\text{mg/g}$  pour respectivement la P<sub>4</sub>VPM et la PEI,  $c=4\%$ ).

- **Dans le cas des Nu1000-30** : le plateau est atteint plus rapidement, pour une valeur de  $c^c_{\epsilon q}$  comprise entre 2 et 3%.

Dans ce cas les quantités adsorbées diffèrent en fonction du polymère : elles sont toujours supérieures pour la P<sub>4</sub>VP ( $\Gamma=41,5\text{mg/g}$  pour la P<sub>4</sub>VP, et  $\Gamma=34\text{mg/g}$  pour la PEI,  $c=3\%$ ).

Ainsi, au vue de ces isothermes, les deux polyamines choisies s'adsorbent relativement bien sur nos silices, la P<sub>4</sub>VP s'adsorbant mieux que la PEI. Les quantités adsorbées (en m/g) sur les Nu100-30 sont supérieures à celles sur les Nu1000-30 car les Nu100 présentent une plus grande surface spécifique.

Nous avons conservé une concentration initiale en polymère de 5% en poids dans le méthanol pour réaliser les enrobages.

Cela permet, d'une part d'avoir des conditions d'enrobage comparables entre les silices de porosités différentes, d'autre part d'avoir une couche de polymère adsorbé pas trop élevée, pour éviter les problèmes de désorption lors des essais de traitement des eaux.

## **2. Etude en spectroscopie infrarouge**

### **2. 1. Présentation de la technique**

La spectroscopie InfraRouge (IR) est un des outils les plus classiques de l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères, dans la mesure où le polymère et/ou la surface possèdent des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infra-rouge et participent aux interactions [1, 2, 3].

Cette technique donne des informations structurales et conformationnelles :

- Mesure de la fraction liée ( $p_{IR}$ ).
- Evaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels (du polymère et/ou de la surface).

Le développement de l'InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) a considérablement amélioré la résolution, la sensibilité et la vitesse d'analyse.

#### **2. 1. 1. Principe et appareillage**

##### ***Origine des absorptions***

Les bandes d'absorption proviennent des interactions lumière-matière. Elles sont dues à l'interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons (non symétriques).

La spectroscopie IR est donc régie par les règles de sélection basées sur les variations du moment électrique dipolaire avec les vibrations [4, 5].

L'absorption IR correspond à des changements énergétiques affectant les états de rotation et de vibration des liaisons atomiques. Chaque bande du spectre correspond ainsi à un mode vibrationnel de la molécule.

Les modes les plus connus sont les suivants :

- Vibrations de valence : élongation symétrique et antisymétrique des liaisons ( $\nu^s$  et  $\nu^a$ ).
- Vibrations de déformation angulaire ( $\delta$ ) : cisaillement, balancement, torsion, rotation plane ...

##### ***Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)***

Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier : modèle 2000 FT-IR de chez PERKIN-ELMER.

Les spectromètres IRTF ont remplacé les spectromètres dispersifs. Ils s'en différencient essentiellement par l'utilisation d'un interféromètre de Michelson qui permet un balayage continu du spectre [6].

Cet interféromètre est constitué d'un système permettant de scinder en deux la radiation infra-rouge, puis de recombinaison les deux faisceaux après leur avoir imposé une différence de marche. Le faisceau combiné traverse alors l'échantillon avant d'arriver au détecteur.

Les spectromètres à transformée de Fourier se différencient des spectromètres dispersifs également par :

- *Le type de détecteur* : dans notre cas il s'agit d'un détecteur TGS (TriGlycine Sulfate) , détecteur de type pyroélectrique.

- *L'ordinateur* : il permet le traitement du signal sortant du détecteur. Comme le signal résulte de la combinaison d'ondes de fréquences différentes, la transformée de Fourier permet de restituer les différentes fréquences.

L'ordinateur permet de simplifier les équipements en utilisant des systèmes à simple faisceau et en soustrayant le signal de base du signal de l'échantillon . Ce signal de base présente des caractéristiques résultant de la source ou/et de l'atmosphère.

- *Le laser* : la lumière parfaitement monochromatique du laser facilite le calibrage de l'appareil. Elle permet à l'ordinateur de fixer son échelle de nombre d'onde, le temps d'enregistrement des données ... Le laser utilisé est le laser hélium-néon ( $\lambda=632,99\text{nm}$ ) .

## 2. 1. 2. Mode opératoire

Il existe de nombreuses techniques d'études des échantillons en spectroscopie IR : spectroscopie en transmission, en réflexion diffuse, en réflexion totale atténuée ...

Nous avons travaillé en **spectroscopie par réflexion diffuse**, technique bien adaptée à l'étude des poudres.

### *Spectroscopie par réflexion diffuse*

Quand une radiation incidente IR interagit avec un échantillon solide, elle peut être réfléchi par la surface de cet échantillon (réflexion spéculaire ou de Fresnel) ou subir une réflexion diffuse.

Contrairement à l'énergie associée à la composante diffuse, l'énergie de réflexion spéculaire n'est pas absorbée par l'échantillon. Un accessoire adapté au spectromètre permet d'optimiser l'énergie diffuse alors que celle associée à la réflexion spéculaire est minimisée.

Une optique de transfert collecte les photons diffusés et les dirige vers le détecteur.

### *Préparation des échantillons*

Les échantillons se présentent sous forme de poudre constituée d'un mélange de 30% de KBr (transparent en IR) et de 70% de silice (vierge ou enrobée) ou de polymère.

La silice (ou le polymère) et le KBr sont broyés ensemble, une fois le mélange réalisé.

## *Enregistrement des spectres*

Avant l'acquisition des spectres des poudres préparées, le spectre du KBr seul est enregistré. Ce spectre reflète également les caractéristiques de l'atmosphère : teneur en eau et en gaz carbonique. On soustrait ce spectre à tous les spectres enregistrés dans les mêmes conditions, afin de supprimer les contributions de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub>.

Nous avons enregistré les spectres :

- des silices vierges Nu100-50 et Nu1000-50 ;
- des polymères PEI750 et P<sub>4</sub>VPA ;
- des supports Nu100-50/P<sub>4</sub>VPA5%, Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPA5%, Nu100-50/PEI5% et Nu1000-50/PEI5%.

Dans notre cas, c'est l'aspect qualitatif du spectre qui nous intéresse, et notamment les fréquences d'apparition des bandes.

## 2. 2. Résultats

### 2. 2. 1. Silices vierges

Comme on l'a vu dans le Chapitre 1, la silice amorphe, poreuse ou non, a fait l'objet de nombreuses études IR dans la littérature. En effet cette technique permet de mettre en évidence les différentes espèces chimiques présentes en surface.

Nous présentons dans la figure 4. 2. les spectres obtenus (absorbance en fonction du nombre pour les silices Nu1000-50 (a) et Nu100-50 (b) .

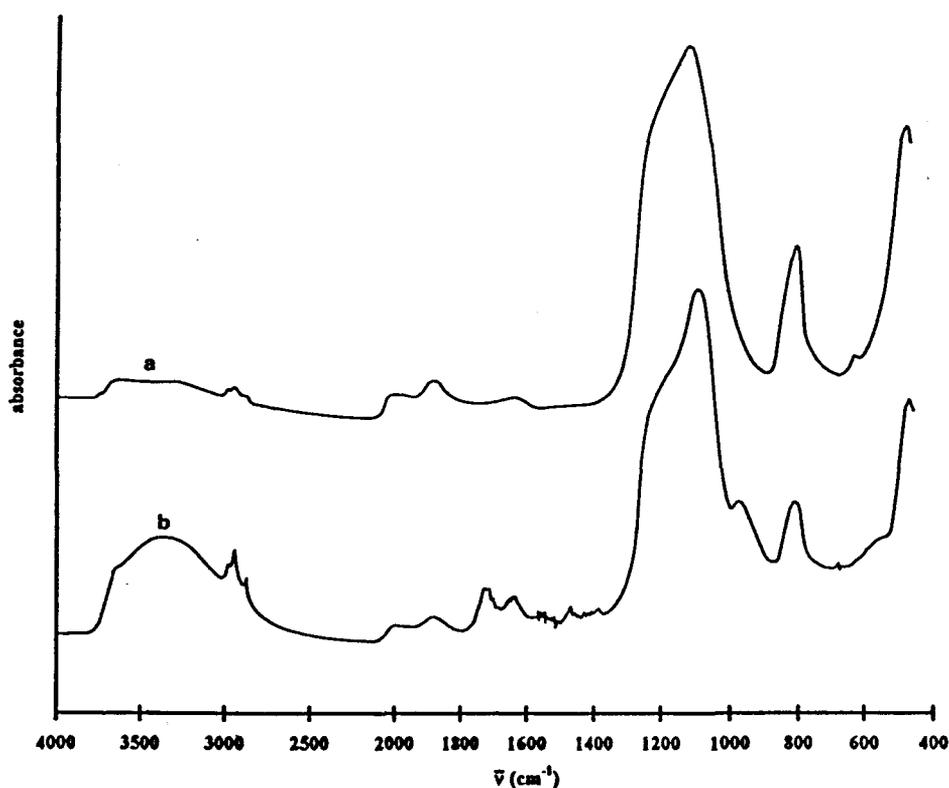


Figure 4. 2. : spectres IR des silices vierges (IRTF)  
a) Nu1000-50, b) Nu100-50

Ces spectres, acquis dans des conditions normales de température et de pression caractérisent à la fois les vibrations de la silice étudiée et l'eau moléculaire physisorbée. Les attributions des principales bandes sont décrites dans le tableau 4. 1. .

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	attribution	intensité des bandes	
		Nu100-50	Nu1000-50
467	$\delta_{\text{O-Si-O}}$	intense	intense
801	$\nu_{\text{SiO}}$	moyenne	moyenne
972	$\nu_{\text{SiOH}}$ mais perturbée par les vibrations de l'eau adsorbée	moyenne	n'existe pas
1100	$\nu_{\text{SiO}}$	très intense et asymétrique	très intense
1636 1750	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ eau adsorbée par liaison hydrogène aux silanols	faibles	faible n'existe pas
1869 2000	combinaisons des SiO et harmoniques d'autres vibrations	faibles	faibles
3000	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	moyenne	faible
3400 3600	$\nu_{\text{SiOH}}$ mais perturbées par la déformation de l'eau adsorbée	large, intense (une seule bande)	large, faible (une seule bande)

Tableau 4. 1 : attribution des bandes IR des silices vierges

Les spectres obtenus sont caractéristiques de la silice amorphe.

- Les bandes à 467, 801, 1100cm<sup>-1</sup> et 1869-2000 sont caractéristiques des unités tétraédriques constituant la silice [7] . On note la forme asymétrique de la bande à 1100cm<sup>-1</sup> pour la Nu100-50 (spectre b) .
- Les élongations de l'eau adsorbée par liaison hydrogène sur la silice gênent l'identification des bandes des silanols. Il est impossible de distinguer la bande des silanols libres (3747±20cm<sup>-1</sup>) . On distingue seulement une grosse bande centrée sur 3400cm<sup>-1</sup> et un petit épaulement vers 3600cm<sup>-1</sup>.

D'après la littérature on rencontre différents types de silanols dans cette zone :

$3660 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$  : vibrations de valence des silanols vicinaux et internes [8]

$3520 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$  : vibrations de valence des silanols liés par liaison hydrogène à l'eau, ainsi que l'eau adsorbée sur les silanols ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  :  $3400 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ ).

Il est impossible dans ce cas d'estimer la contribution de chacune des espèces.

- De même les bandes des silanols à  $972$  et  $1636\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$  sont perturbées par les vibrations de déformation de l'eau adsorbée par liaison hydrogène.

On remarque que les bandes correspondant aux silanols (et l'eau) sont toujours plus intenses dans le cas des silices de plus faible porosité (Nu100-50, spectre b). Ces silices possèdent davantage de groupements silanols et sont donc plus sensibles à l'adsorption d'eau.

Cette eau est adsorbée sous forme polymoléculaire à la surface, mais elle est également retenue sous forme de condensat capillaire, dans les petits mésopores ( $R_p < 40 \text{ \AA}$ ) mis en évidence dans le Chapitre 3.

## 2. 2. 2. Polymère et supports

Les spectres IR de la P<sub>4</sub>VPA et du support Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPA5% sont présentés dans la figure 4. 3.

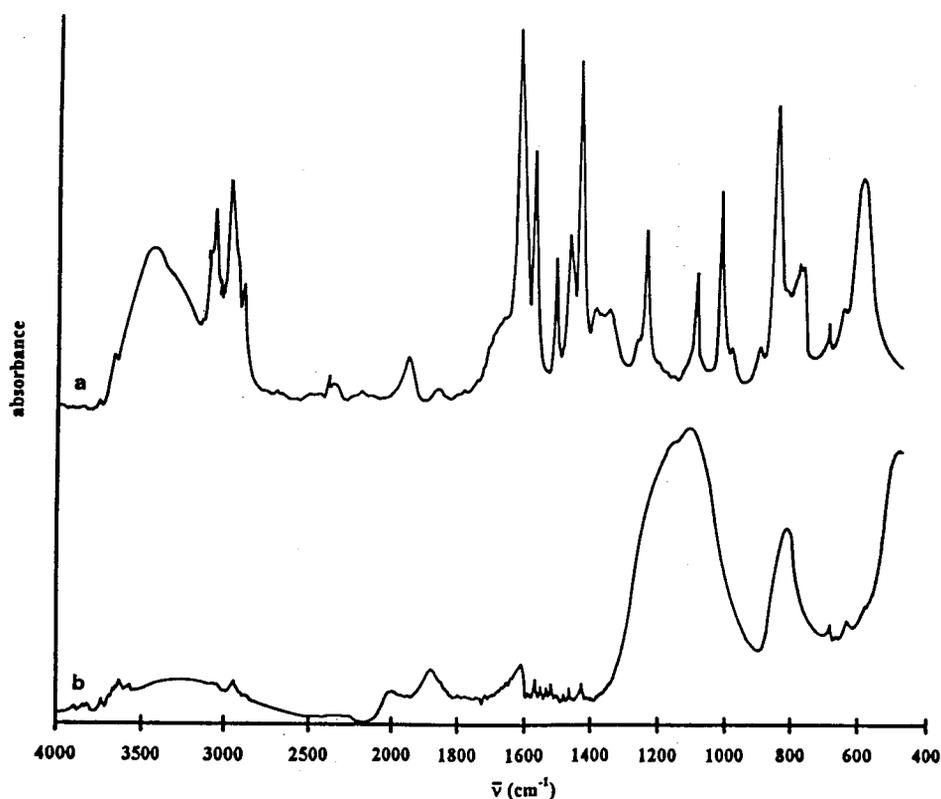


Figure 4. 3. : spectres IR de la P<sub>4</sub>VPA (a) et du support Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPA5% (b) (IRTF)

On remarque que le spectre du support est dominé par celui de la silice (spectre b) . On distingue très peu les bandes de la P<sub>4</sub>VP.

On retrouve ce phénomène pour les supports à base de PEI, ainsi que pour les Nu100-50. Les Nu100 présentent davantage de polymère (en mg/g) mais aussi davantage de silice étant donnée leur structure plus compacte. Il est donc difficile de travailler sur les variations en fréquence des bandes de polymère.

Nous avons tenté de soustraire le spectre de la silice vierge à celui de la silice enrobée. Cette soustraction est délicate car il n'existe pas de bande intense et caractéristique de la silice.

Certains auteurs proposent de prendre la bande à 1869cm<sup>-1</sup> de la silice comme référence interne pour la soustraction des spectres [2] .

Malheureusement le spectre du polymère obtenu est faible et mal résolu, d'où l'apparition de nombreuses bandes parasites lors de la soustraction des spectres.

D'autre part, la présence de l'eau gêne toujours le spectre de la silice, notamment la région des silanols. On ne peut donc pas non plus se baser sur les variations en fréquence des bandes de la silice.

### **2. 2. 3. Conclusion**

L'étude en spectroscopie IRTF des silices vierges et supports s'est révélée délicate. L'eau adsorbée perturbe fortement tous les spectres, empêchant notamment la mise en évidence des différents silanols, comme c'est toujours le cas dans les études IR des phénomènes d'adsorption [3] .

Nous avons pu néanmoins mettre en évidence les vibrations essentielles de la silice vierge. Les spectres des polymères adsorbés sont très faibles et mal résolus, surtout après la soustraction des spectres.

Nous nous sommes donc tournés vers la **spectroscopie Raman**, qui est moins sensible aux vibrations de l'eau adsorbée.

De plus, le spectromètre utilisé est équipé d'un microscope optique (microsonde Raman) qui va permettre la caractérisation non plus en masse des supports, mais bille par bille.

## 3. Etude en micro-spectroscopie Raman

### 3. 1. Présentation de la technique

La spectroscopie Raman est, comme la spectroscopie IR, une méthode d'analyse chimique permettant de déterminer la nature des liaisons entre les atomes de molécules.

#### 3. 1. 1. Principe de la diffusion Raman

Le phénomène de diffusion Raman a pour origine les vibrations moléculaires [9] . Lorsque l'on irradie un matériau avec une lumière monochromatique issue d'un laser ( $h\nu_0$ ), cette lumière peut être réfléchi, absorbée, transmise (sans modification de fréquence) ou diffusée. La figure 4. 4. illustre le cas de la **diffusion** :

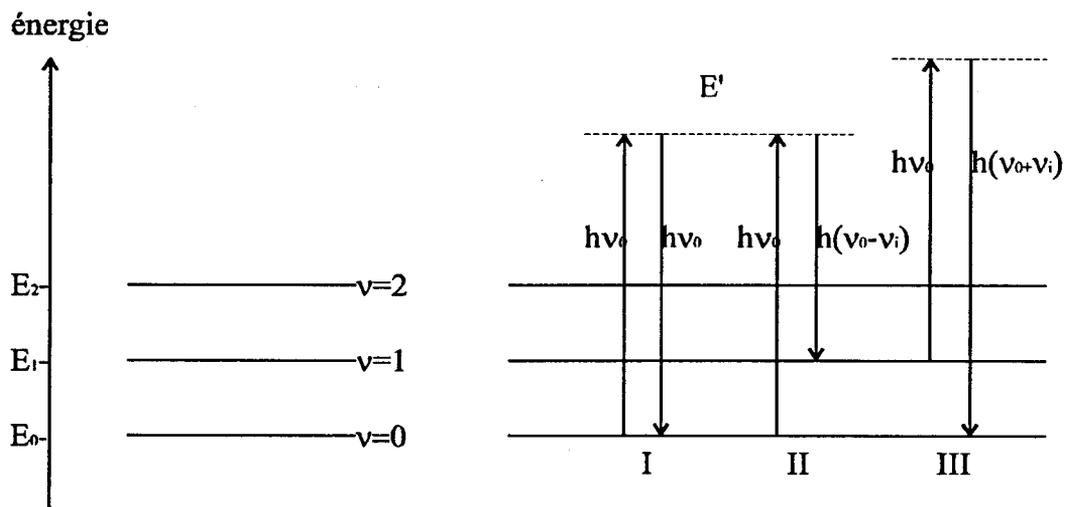


Figure 4. 4. : diffusion Raman, niveaux énergétiques et transitions spectrales

- La diffusion peut se faire sans modification de la fréquence du rayonnement incident ( $\nu_0$ ) : c'est la **diffusion Rayleigh (I)** .

- Elle peut se faire avec modification de la fréquence du rayonnement incident : c'est la **diffusion Raman (II et III)** , qui concerne moins d'un millième des photons diffusés. Une raie Raman est caractérisée par son intensité mais surtout par sa différence de fréquence avec la fréquence excitatrice. Cette différence est caractéristique du mode de vibration de la molécule.

On distingue :

- \* La **diffusion Raman Stokes** : la lumière diffusée a une fréquence inférieure ( $\nu_0 - \nu_i$ ) à celle de la radiation excitatrice (II) .
- \* La **diffusion Raman anti-Stokes** : cette fois la lumière diffusée a une fréquence supérieure ( $\nu_0 + \nu_i$ ) à celle de la radiation excitatrice (III) .

Généralement seules les raies Raman Stokes sont examinées. Les raies Raman anti-Stokes sont beaucoup trop faibles du fait de la faible population des niveaux vibrationnels.

Si la longueur d'onde de la radiation excitatrice coïncide avec une absorption électronique, l'intensité de certaines raies Raman est fortement amplifiée : c'est le phénomène Raman de résonance.

La diffusion Raman, comme l'absorption IR, correspond à des changements énergétiques affectant les états de rotation et de vibration des liaisons atomiques. Comme en IR, les modes de vibration classiques sont les vibrations de valence et les vibrations de déformation angulaire. Mais la diffusion Raman est régie par les règles de sélection basées sur les variations de la polarisabilité des molécules.

### **3. 1. 2. Appareillage**

Le couplage d'un spectromètre Raman conventionnel avec un microscope optique constitue la microsonde Raman ou micro-spectromètre Raman [10, 11] .

Depuis une vingtaine d'années, cette technique a ouvert l'accès à de nombreuses applications comme l'étude des milieux biologiques, l'étude des matériaux hétérogènes [12] ...

Combinée avec le phénomène Raman de résonance (qui peut exalter l'intensité des raies jusqu'à un million de fois) , la micro-spectrométrie Raman permet de réduire la surface illuminée, et donc l'analyse de volumes d'échantillons très petits (de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ ) .

Il faut signaler que la spectroscopie Raman s'adapte bien aux conditions "in situ" de température et de pression. Les bandes de l'eau et du dioxyde de carbone sont beaucoup moins gênantes qu'en spectroscopie IR, car moins intenses.

Tous ces avantages justifient notre choix de cette technique pour l'analyse de nos supports silice/polyamine.

### ***Description du micro-spectromètre Raman***

La figure 4. 5. présente le schéma du micro-spectromètre utilisé :

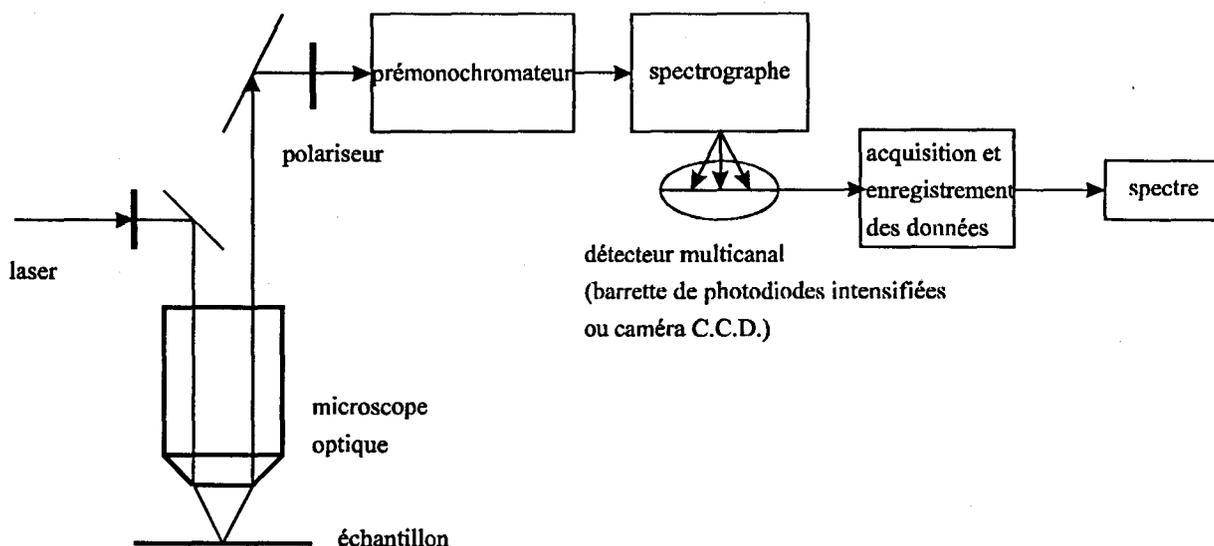


Figure 4. 5. : représentation schématique du micro-spectromètre Raman

En micro-spectroscopie Raman, on fait passer la lumière incidente (laser) à travers le microscope optique. On peut ainsi éclairer une faible surface, de l'ordre du  $\mu\text{m}^2$ , et collecter par rétrodiffusion la lumière collectée. La résolution en surface est de l'ordre du carré de la longueur d'onde du laser utilisé.

La lumière diffusée, collectée depuis le microscope optique, est envoyée à travers un prémonochromateur. Elle est dispersée par le spectrographe, et ensuite envoyée sur un détecteur multicanal.

Le détecteur multicanal est composé d'une barrette de photodiodes au silicium. Il est souvent avantageux de remplacer les photodiodes par des capteurs d'images intégrés C.C.D. (*Charge Coupled Device*) refroidis à la température de l'azote liquide. Le gain de détection est alors multiplié par 10.

Nos essais ont été réalisés au L.A.S.I.R. (Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman, UPA-CNRS 2631, USTL), sur la Microsonde Raman DILOR XY (commercialisée par Dilor, Lille).

La source monochromatique est un laser à argon ionisé dont nous n'avons utilisé que la raie verte à 514,3nm comme radiation excitatrice.

Des essais préliminaires ont été réalisés avec le détecteur multicanal composé d'une barrette de photodiodes intensifiées, mais tous les spectres présentés ont été acquis avec la caméra C.C.D..

### 3. 1. 3. Mode opératoire

Tous les spectres ont été enregistrés avec une puissance de 20-40mW au niveau de l'échantillon (sauf pour la P<sub>4</sub>VP : 4-10mW), au moyen de l'objectif Olympus x100 (N.A. 0,95). La précision spectrale est de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , la résolution spatiale latérale est de 1 à  $2 \mu\text{m}$ .

Le spectre Raman est constitué de bandes de diffusion :

- En abscisse :  $\Delta \bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) =  $\bar{\nu}_i = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_R$   
 $\bar{\nu}_0$  : nombre d'onde de la radiation excitatrice ( $\lambda=514,3\text{nm}$ )  
 $\bar{\nu}_R$  : nombre d'onde absolu de la raie Raman  
En ordonnée :  $I$ , intensité de la raie Raman diffusée

Région spectrale analysée : 100 à 3500cm<sup>-1</sup>.

### ***Préparation des échantillons***

- Nous avons étudié
- les silices vierges ;
  - les polyamines : P<sub>4</sub>VPA et PEI750 ;
  - les supports à base de P<sub>4</sub>VPA et de PEI750.

La microsonde Raman présente l'avantage d'être une technique d'analyse non destructive, et sans préparation spéciale.

Les billes ou les polymères sont déposés sur une lamelle de verre. Afin de vérifier que le spectre enregistré est bien celui de la silice et non pas celui de la lamelle de verre, nous avons enregistré quelques spectres avec des billes sur un support en laiton. Les spectres obtenus sont les mêmes. Nous avons donc conservé les lamelles afin de distinguer les couleurs des billes (en microscopie optique, en mode transmission ou réflexion).

Des études dans l'eau ont également été réalisées : les supports sont déposés dans quelques gouttes d'eau distillée sur une lamelle creuse.

Le faisceau laser focalisé présente l'inconvénient de dégrader le polymère (essentiellement la P<sub>4</sub>VP). Il faut donc diminuer la puissance du laser. Etant donnée la grande sensibilité du détecteur C.C.D., il a été possible d'obtenir de beaux spectres de la P<sub>4</sub>VP avec une faible puissance à l'échantillon.

D'autre part, nous n'avons pas rencontré de problèmes de fluorescence avec nos échantillons, alors que ce phénomène est couramment rencontré dans ce type d'analyse.

## **3. 2. Résultats : silices vierges**

### **3. 2. 1. Résultats bibliographiques**

La silice amorphe (aérogel, hydrogel ...) ou vitreuse (de structure comparable à celle de la silice amorphe, mais présentant un réseau tétraédrique moins dense) ... a été étudiée en spectroscopie Raman.

Les attributions bibliographiques des principales bandes sont résumées dans le tableau 4. 2. [13, 14, 15, 16, 17].

Ces bandes apparaissent de façon plus ou moins intense suivant le type de silice étudié.

$\Delta \bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	attribution	intensité
430-440	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	intense
490-495	défaut D <sub>1</sub>	intense
600	défaut D <sub>2</sub>	moyenne
800 1070	$\nu_{\text{Si-O-Si}}^s$ $\nu_{\text{Si-O-Si}}^a$	intense moyenne
910-920	$\nu_{\text{SiOH}}$ silanols de surface	faible
970-980	$\nu_{\text{SiOH}}$ silanols de surface et internes	intense
3000 à 4000	$\nu_{\text{SiOH}}$ mais gênées par les vibrations de l'eau adsorbée	moyenne

Tableau 4. 2. : attributions bibliographiques des bandes Raman de la silice amorphe

### Les défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>

Les deux bandes à 490-495 et 600cm<sup>-1</sup> ont été observées pour la première fois en 1975 par Stolen sur le spectre de la silice amorphe [18].

Il a attribué ces bandes à des "défauts" de polymérisation de la silice, sans en préciser l'origine ni la nature des vibreurs.

Ensuite de nombreux travaux ont été consacrés à ces bandes dites de "défauts", désignées par D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> : travaux de Galeener [19], Walrafen [16], Yoldas [20], Bertoluzza [21] et plus récemment Humbert [22].

En résumé de ces diverses études, on peut retenir que :

- La bande de défaut D<sub>1</sub> correspond aux vibrations des tétraèdres [SiO<sub>4</sub>], ayant au moins un atome d'oxygène non pontant, comme l'illustre la figure 4. 6 :

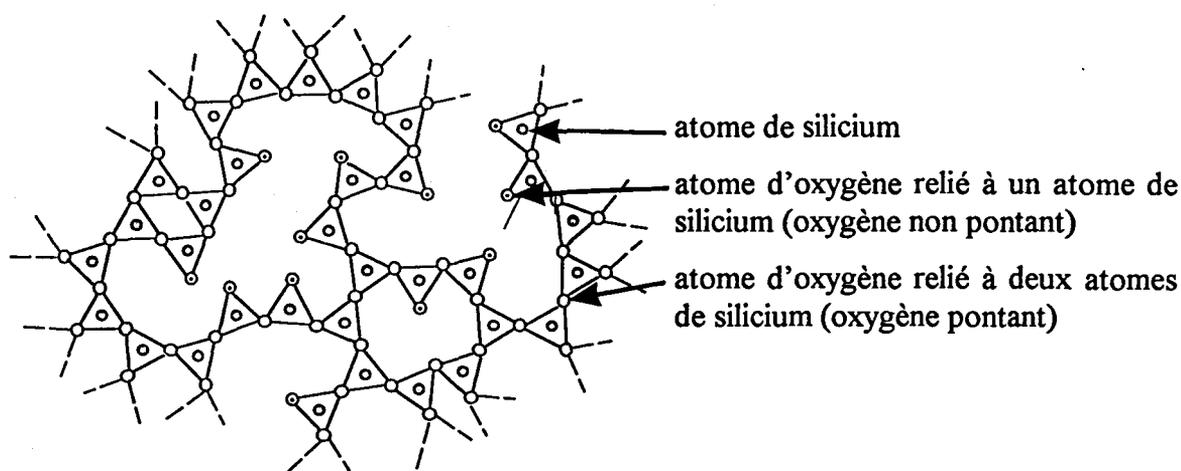


Figure 4. 6. : représentation schématique du réseau tétraédrique de la silice amorphe (oxygènes pontants et non pontants)

- La bande de défaut  $D_2$  est associée aux vibrations de trimères cycliques obtenus par condensation de groupes silanols de surface faiblement liés entre eux par liaison hydrogène. Cette bande n'apparaît donc que pour les gels de silice ayant subi un traitement thermique.

Il existe peu d'études en spectroscopie Raman sur des gels de silice poreuse utilisés en chromatographie, notamment concernant les défauts  $D_1$  et  $D_2$ .

On peut tout de même évoquer un travail réalisé sur l'influence d'un traitement thermique pour une silice pyrogénique, une silice précipitée et une silice pour chromatographie (Merck) [22].

A température ambiante,  $D_2$  n'apparaît pas pour la silice Merck et la silice précipitée. Cette bande disparaît pour la silice pyrogénique quand elle est exposée à 100% d'humidité relative à 25°C.  $D_2$  n'apparaît donc pas pour des silices hydroxylées.

Mais un traitement thermique ( $T > 150^\circ\text{C}$ ) permet de faire apparaître et croître la bande  $D_2$  sur la silice pyrogénique et sur la silice Merck.

### Les silanols

- Une petite bande vers  $910\text{-}920\text{cm}^{-1}$  est attribuée, selon les auteurs, soit aux silanols de surface liés entre eux par liaison hydrogène [21], soit aux silanols géminaux [23].

- Les bandes de vibrations de valence des silanols internes et de surface se retrouvent respectivement vers  $970$  et  $980\text{cm}^{-1}$  [24, 25]. Ces deux bandes sont souvent confondues et sont surtout caractéristiques de l'intensité des silanols de surface.

- On note également des bandes entre  $3000$  et  $4000\text{cm}^{-1}$ , parmi lesquelles les vibrations de l'eau ( $3450$  et  $3200\text{cm}^{-1}$ ).

Entre  $3300$  et  $3700\text{cm}^{-1}$  : vibration des silanols liés (vicinaux).

Vers  $3750\text{cm}^{-1}$  : vibrations des silanols libres [26]

## ***Les ponts siloxanes***

- La bande à  $430\text{-}440\text{cm}^{-1}$  est propre au réseau tétraédrique de la silice [27]. Elle est caractéristique du processus de polycondensation/densification qui conduit au réseau tridimensionnel de la silice. C'est la bande la plus intense du spectre de la silice amorphe.

D'après l'étude d'aérogels de silice, certains auteurs ont rapporté que la largeur de la bande à  $430\text{-}440\text{cm}^{-1}$  reflète la plus ou moins grande distribution des angles Si- $\hat{O}$ -Si entre les tétraèdres [28] (Si- $\hat{O}$ -Si =  $144^\circ$  dans la silice amorphe, [29]).

- Les bandes à  $800$  et à  $1070\text{cm}^{-1}$  correspondent également aux vibrations des ponts siloxanes [27, 15]. C'est la bande à  $800\text{cm}^{-1}$  qui est la plus intense.

### **3. 2. 2. Remarques préliminaires**

Comme le spectromètre Raman est relié à un microscope optique, les différences de contraste liées à l'hétérogénéité de la structure poreuse apparaissent. On rappelle que :

**Observées en microscopie optique, en mode transmission :**

- Les billes **transparentes (blanches)** sont celles qui présentent un agencement compact des particules élémentaires. C'est le cas de toutes les Nu100 et de certaines Nu1000.
- Les billes **colorées (rouge, orange, jaune) et sombres (noires)** présentent un agencement plus lâche. Cet agencement est d'autant plus lâche que les billes sont sombres. C'est le cas de toutes les autres Nu1000.

Dans la suite de ce travail, nous différencierons les billes qui apparaissent transparentes des billes qui apparaissent colorées et sombres.

Les résultats que nous présentons sont ceux obtenus pour les silices de granulométrie  $30\mu\text{m}$ , mais il faut signaler que nous avons obtenu les mêmes résultats pour les silices de granulométrie  $50\mu\text{m}$  (sauf le cas particulier des Nu1000-50).

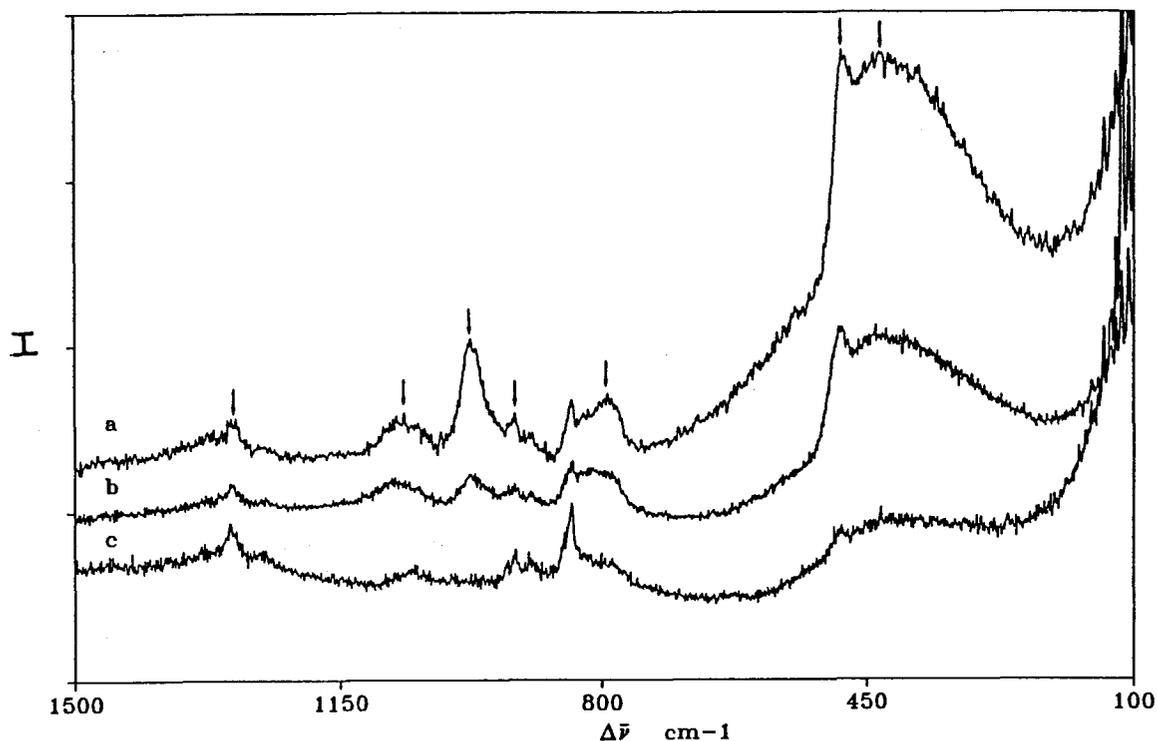
Certaines caractéristiques ont été retrouvées pour les Nu1000-10 mais leur étude est délicate étant donné leur faible diamètre.

Les échantillons étudiés sont les suivants :

- Nu100-30 et Nu1000-30
- P<sub>4</sub>VPA et PEI750
- Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% et Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5%
- Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5%
- Nu100-30/PEI0,5% et Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA0,5%

### 3. 2. 3. Etude des Nu100 et Nu1000-30 vierges

Les spectres correspondant aux Nu100-30, Nu1000-30 transparentes et Nu1000-30 colorées sont présentés dans la figure 4. 7. (spectres a, b, et c) :



*Figure 4. 7. : spectres Raman des silices vierges  
a) Nu100-30, b) Nu1000-30 transparente, c) Nu1000-30 colorée/sombre*

On remarque que le spectre des billes colorées et sombres (spectre c) est moins intense que celui des billes transparentes (spectres a et b) . Cela est dû à la perte d'intensité lumineuse, liée au processus de diffusion de la lumière dans la bille.

Les attributions des principales bandes Raman de nos silices vierges sont résumées dans le tableau 4. 3. :

$\Delta \bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	attribution	intensité		
		Nu100	Nu1000 transparente	Nu1000 col./sombre
430-440	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	intense	intense	moyenne/ faible
490-495	défaut D <sub>1</sub>	intense	intense	moyenne/ faible
800 1070	$\nu_{\text{Si-O-Si}}^s$ et $\nu_{\text{SiC}}$ $\nu_{\text{Si-O-Si}}^a$	moyenne faible	moyenne faible	faible très faible
842	bande due à l'objectif	plus ou moins intense		
910-920	$\nu_{\text{SiOH}}$ silanols de surface	faible	faible	faible
970-980	$\nu_{\text{SiOH}}$ silanols de surface et internes	moyenne	faible	n'existe pas
1300	$\delta_{\text{Si(CH}_3)}$	moyenne	moyenne	moyenne

Tableau 4. 3. : attribution des bandes Raman des Nu100 et Nu1000-30 vierges

Les spectres sont dominés par une large bande asymétrique entre 250 et 500cm<sup>-1</sup>, qui peut être décomposée en deux bandes :

- La bande à 430-440cm<sup>-1</sup>, caractéristique du réseau tridimensionnel de tétraèdres de la silice amorphe.
- La bande à 490-495cm<sup>-1</sup>, attribuée au défaut D<sub>1</sub> de la silice.

Pour la silice Nu1000 colorée, ces deux bandes sont moins intenses (spectre c) .

Dans notre cas, la bande D<sub>2</sub> n'apparaît pas. La surface de nos silices est donc probablement hydroxylée. En effet, même si elles ont subi des traitements thermiques intenses au cours de leur processus de fabrication, elles ont adsorbé de l'eau. Cette eau physisorbée est bien mise en évidence par l'étude en spectroscopie IRTF. Ainsi l'eau a fait disparaître les trimères cycliques au profit des silanols.

On note des différences entre les billes transparentes, c'est à dire entre les Nu100 et les Nu1000 (spectres a et b) .

Les deux bandes des silanols (910-920 et 970-980 $\text{cm}^{-1}$ ) apparaissent mais avec une plus grande intensité pour la Nu100-30.

Cette différence est à relier à la plus grande surface spécifique de la Nu100-30, mais également au plus grand nombre de silanols par  $\text{nm}^2$  mis en évidence par dosage chimique (Chapitre 2, 2.3.).

A cause de leur très grande porosité, les Nu1000-30 sombres et colorées ne présentent pas la bande attribuée aux silanols internes et externes (spectre c).

Quelles que soient les silices, les bandes des silanols entre 3000 et 4000 $\text{cm}^{-1}$  n'ont jamais été observées.

Par contre il y a toujours apparition d'une bande d'intensité moyenne vers 1300 $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande a été attribuée à la déformation angulaire de  $\text{Si}(\text{CH}_3)$ . Une partie de la bosse à 800 $\text{cm}^{-1}$  correspond également à la vibration du carbone.

Ces deux bosses du carbone sont caractéristiques de la présence dans la silice de résidus de polymérisation à partir de monomères alkylsilicates.

Une étude sur des aérogels de silice en Analyse Enthalpique Différentielle à haute température montre que les thermogrammes obtenus présentent un pic intense à 241°C, caractéristique selon les auteurs de la décomposition d'espèces organiques chimiquement liées à la silice, provenant du processus de fabrication [28].

Les Analyses Élémentaires effectuées sur nos silices confirment ce résultat car elles ont montré la présence de traces de carbone (Chapitre 2, tableau 2. 2. ).

### 3. 2. 4. Cas particulier des Nu1000-50

Les silices Nu1000-50, comme toutes les Nu1000, présentent des différences de contraste en microscopie optique.

Cependant, comme on l'a vu dans le Chapitre 3, ce sont ces billes de plus grande granulométrie qui présentent les plus grandes hétérogénéités de la texture poreuse. En effet, plus de 60% de ces billes apparaissent sombres en mode transmission (Figure 2. 10. ).

Parmi ces billes sombres, il existe des billes qui présentent un spectre différent de celui de la silice amorphe. Il est présenté dans la figure 4. 8. :

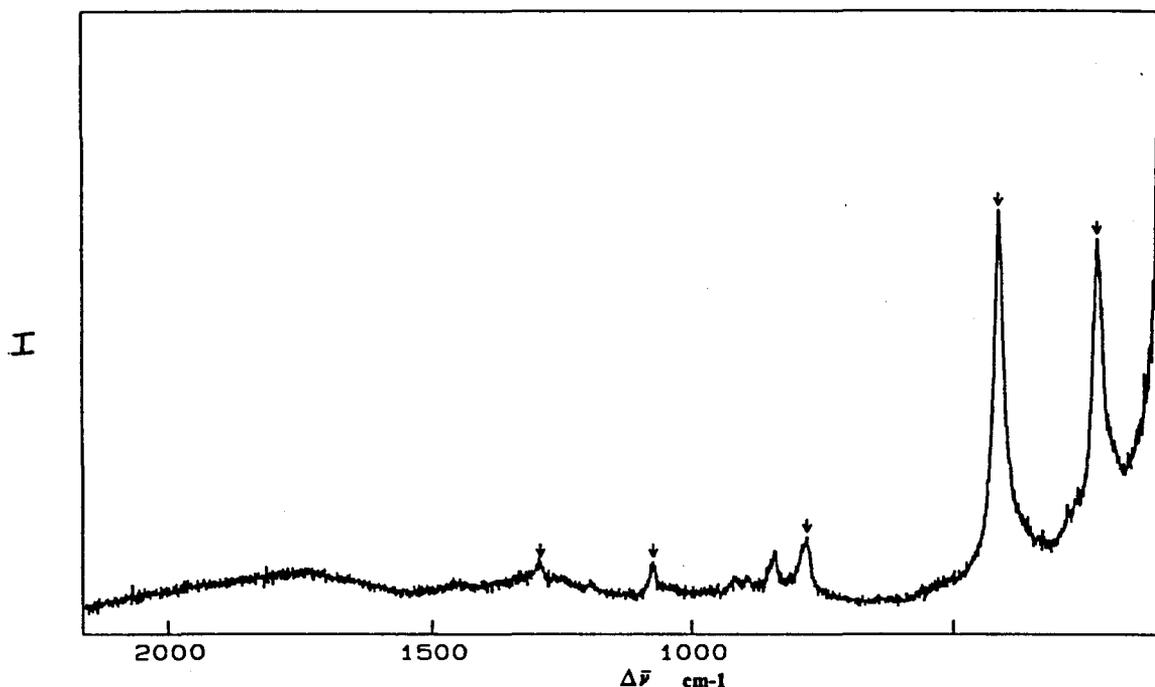


Figure 4. 8. : spectre Raman d'une bille de silice Nu1000-50 sombre

Ce spectre présente deux bandes intenses vers  $230$  et  $415\text{cm}^{-1}$ , ainsi que deux autres bandes d'intensité moyenne vers  $780$  et  $1075\text{cm}^{-1}$ . On retrouve également la bande due aux résidus de polymérisation ( $1300\text{cm}^{-1}$ ). Ce spectre a été trouvé uniquement sur certaines billes sombres de Nu1000-50.

Ces bandes ont été attribuées à celles de la cristobalite, une des formes de la silice cristalline [30, 17].

La présence de cristobalite dans la Nu1000-50 a été confirmée par une étude en diffraction X des différentes silices vierges. Les clichés, réalisés au Laboratoire de Mécanique de l'Ecole Centrale de Lille, sont présentés dans la figure 4. 9..

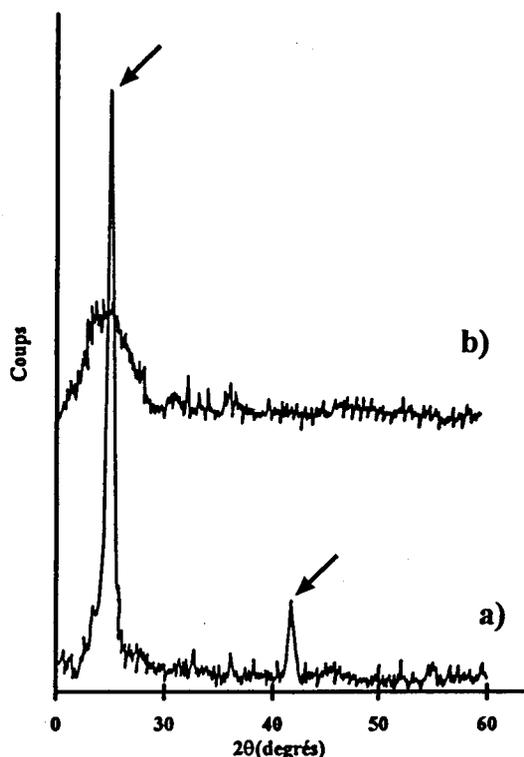


Figure 4. 9. : clichés de diffraction X des silices vierges  
a) Nu1000-50, b) Nu100-50, Nu1000-30 et Nu100-30

Seule la Nu1000-50 présente les raies caractéristiques de la cristobalite.

### ***Origine de la cristobalite dans les Nu1000-50***

La cristobalite présente un arrangement plus ordonné des tétraèdres que la silice amorphe ( $\text{Si-O-Si} = 180^\circ$ ), comme on l'a vu dans le Chapitre 1 (1. 2. 1. ).

Différents auteurs ont montré qu'elle peut se former à haute température à partir d'un gel de silice amorphe :

- Soit par un processus de densification intense à l'intérieur du gel (traitement thermique de 3h à  $1000^\circ\text{C}$ ). Il y a disparition complète de la bande Raman des silanols (bande à  $970-980\text{cm}^{-1}$ ) au profit des bandes caractéristiques de la cristobalite [31].

- Soit à une température inférieure à  $700^\circ\text{C}$  en présence de sodium [32]. L'étude de l'influence de l'ajout de faibles quantités de  $\text{Na}_2\text{O}$  sur des gels de silice amorphe révèle que le gel contenant le plus de  $\text{Na}_2\text{O}$ , porté à  $800^\circ\text{C}$  se transforme en cristobalite [33]. Les atomes de sodium se déplacent donc dans le réseau des tétraèdres de silice et facilitent le réarrangement des atomes de silicium et d'oxygène.

Dans le cas des silices que nous avons étudiées, les résultats d'Analyse Élémentaire révèlent une teneur résiduelle en sodium plus forte dans les Nu1000-50 :

Nu1000-50 : 0,18% Na  
Nu1000-30 : 0,03% Na  
Nu1000-10 : 0,04% Na

Nu100-50 : 0,03% Na  
Nu100-30 : 0,06% Na

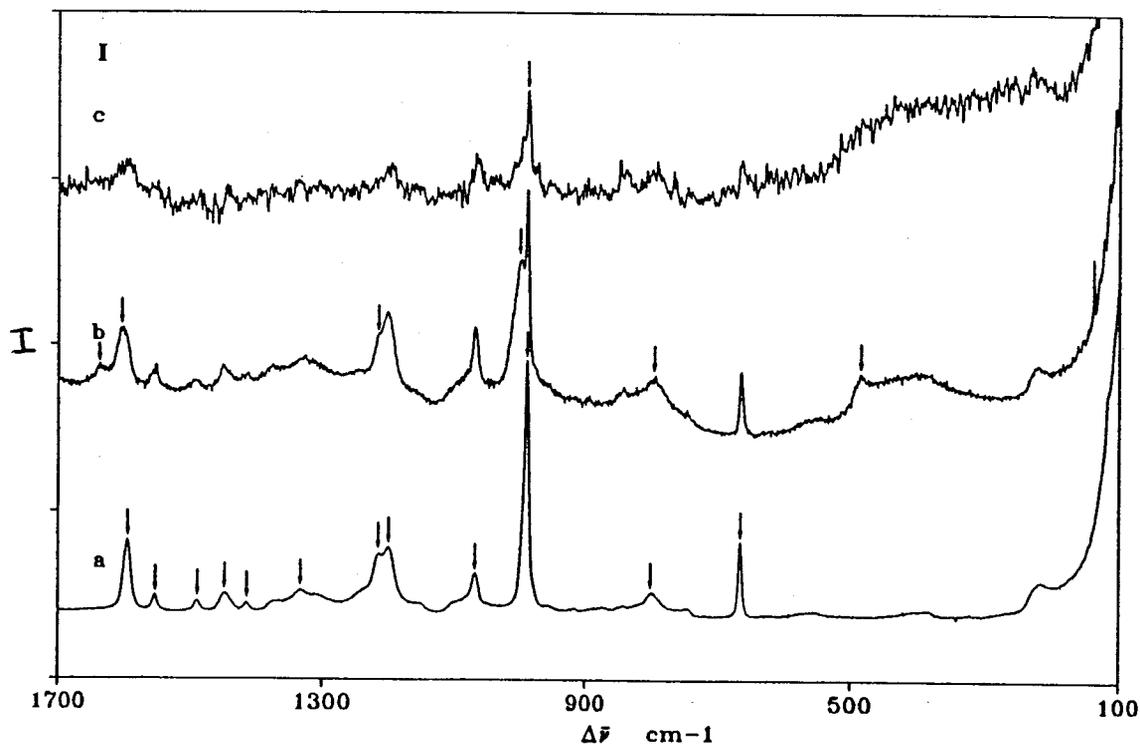
Ce sel provient probablement du processus de fabrication des billes : des monomères de départ mais aussi de la phase de frittage final. En effet, les fabricants peuvent utiliser des sels pour éviter l'aggrégation des particules élémentaires, dans le but d'obtenir une plus grande porosité.

On peut donc supposer que les atomes de sodium utilisé au cours du processus de fabrication des billes (en grande quantité pour obtenir une grande porosité) ont diffusé au sein des tétraèdres de silice. Au cours des traitements thermiques à haute température, ce sel a favorisé l'apparition de cristobalite dans les billes. Ce sont donc les billes qui ont les plus grands pores qui présentent de la cristobalite (et dans notre cas les billes de plus forte granulométrie) .

### 3. 3. Résultats : supports à base de P<sub>4</sub>VP

La figure 4. 10. présente les spectres Raman de la P<sub>4</sub>VP (spectre a) , de billes transparentes des supports Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% et Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5% (spectre b, cas d'une bille de Nu100-30/P<sub>4</sub>VP5%) , et de billes colorées/sombres du support Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5% (spectre c) .

Cette figure est divisée en deux parties, correspondant à deux zones spectrales : I, [100-1700cm<sup>-1</sup>] et II, [2750-3150cm<sup>-1</sup>].



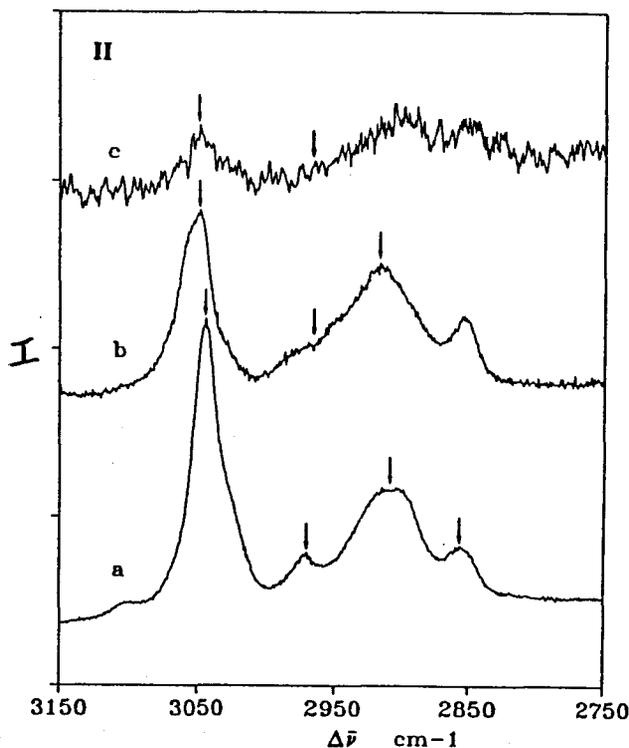


Figure 4. 10. : spectres Raman des supports à base de P<sub>4</sub>VP

a) P<sub>4</sub>VP, b) supports transparents  
c) supports sombres/colorés

I, [100-1700cm<sup>-1</sup>] et II, [2750-3150cm<sup>-1</sup>]

### 3. 3. 1. Etude de la P<sub>4</sub>VP

Le spectre de la P<sub>4</sub>VPA est exposé dans la figure 4. 10. (spectre a, I et II) .

Les attributions des bandes de la P<sub>4</sub>VP, présentées dans le tableau 4. 4. , ont été faites par comparaison avec les spectres Raman du poly(styrène) et de la pyridine trouvés dans la littérature [34, 35, 36] , et avec le spectre de l'éthylpyridine réalisé par nos soins.

$\Delta \bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	attribution	intensité
666	déformation du noyau (vibrations hors du plan)	moyenne
800	$\delta_H$ (H adjacents du noyau) (vibrations hors du plan)	faible
842	bande due à l'objectif	moyenne/faible
993	respiration du noyau	intense
1068	déformation du noyau	moyenne
1202 1218	déformations du noyau (dans le plan)	moyennes
1333 1413 1450	$\delta_{CH_2}$ et CH (carbones aliphatiques)	faibles
1492 1553	$\nu_{C=C}$ (noyau)	faibles
1596	$\nu_{C=N}$	moyenne
2855 2909	$\nu^s_{CH_2}$ (chaîne) $\nu^a_{CH_2}$ et CH (chaîne)	moyenne intense
2970 3044	$\nu^s_{CH}$ (noyau) $\nu^a_{CH}$ (noyau)	moyenne intense

Tableau 4. 4. : attribution des bandes Raman de la P<sub>4</sub>VP

### 3. 3. 2. Supports à base de P<sub>4</sub>VP

Les spectres des supports sont présentés dans la figure 4. 10. (spectres b et c, I et II) .  
 On retrouve certaines bandes caractéristiques de la silice vierge (430-440, 490-495 et 800cm<sup>-1</sup>), surtout pour les billes transparentes (spectre b, I) .

On note l'élargissement de la bande à  $800\text{cm}^{-1}$ , probablement dû à la superposition des contributions de la silice et de la  $\text{P}_4\text{VP}$ . Les bandes des silanols ont disparu.

D'autre part, ces spectres mettent en évidence de grandes différences dans l'adsorption de polymère, liées à la structure poreuse des billes :

- Les billes transparentes des supports Nu100-30/ $\text{P}_4\text{VPA}5\%$  et Nu1000-30/ $\text{P}_4\text{VPA}5\%$  présentent le spectre bien détaillé du polymère (spectre b, I et II), avec modification de certaines bandes.
- Plus les billes des supports Nu1000-30/ $\text{P}_4\text{VPA}5\%$  sont colorées et sombres, et plus le spectre de la  $\text{P}_4\text{VP}$  est bruyant (spectre c, I et II). Il manque souvent certaines bandes du polymère. Pour les Nu1000-50 avec de la cristobalite, il n'y a aucune trace de  $\text{P}_4\text{VP}$ .

Il semblerait donc que plus les billes présentent une structure compacte, et plus elles adsorbent de polymère.

Le tableau 4. 5. permet de comparer les spectres de la  $\text{P}_4\text{VP}$  à ceux de la  $\text{P}_4\text{VP}$  adsorbée sur les billes transparentes (spectres a et b, I et II) et colorées/sombres (spectre c, I et II).

$\Delta\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution ( $\text{P}_4\text{VP}$ )	modifications des bandes	
		$\text{P}_4\text{VP}$ adsorbée sur bille transparente	$\text{P}_4\text{VP}$ adsorbée sur bille colorée/sombre
993	respiration du noyau	élargissement et dédoublement important ( $1002\text{cm}^{-1}$ )	élargissement
1218	déformations du noyau (dans le plan)	baisse d'intensité	bande mal résolue
1596	$\nu_{\text{C=N}}$ (noyau)	déplacement ( $1601\text{cm}^{-1}$ ) et apparition d'une petite bosse vers $1630\text{cm}^{-1}$	bande mal résolue
2909	$\nu^{\text{a}}_{\text{CH}_2}$ et $\text{CH}$ (chaîne)	déplacement ( $2912\text{cm}^{-1}$ )	bande mal résolue
2970 3044	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}}$ (noyau) $\nu^{\text{a}}_{\text{CH}}$ (noyau)	disparition déplacement ( $3050\text{cm}^{-1}$ )	disparition bande mal résolue

Tableau 4. 5. : modification des spectres Raman de la  $\text{P}_4\text{VP}$

Le spectre de la  $\text{P}_4\text{VP}$  adsorbée présente des modifications des bandes du noyau pyridine mais aussi des bandes des carbones de la chaîne.

### *P<sub>4</sub>VP adsorbée sur billes transparentes (Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% et quelques Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5%)*

Les billes transparentes sont celles qui présentent la plus grande quantité de polymère adsorbé.

La première grande modification du spectre de la P<sub>4</sub>VP concerne la bande à 993cm<sup>-1</sup> qui s'élargit et se dédouble.

L'apparition de cette bande supplémentaire est caractéristique de la formation d'une liaison hydrogène entre le noyau pyridine et les groupes silanols de surface, ce qui explique la disparition des bandes des silanols [37].

Des résultats de la littérature concernant les changements du spectre Raman de la pyridine, en fonction de la quantité de pyridine adsorbée sur de la silice amorphe ont également décrit ce dédoublement [38]. En effet, les auteurs ont montré que :

- **A fort recouvrement** : on distingue uniquement la bande correspondant à la respiration du noyau (989cm<sup>-1</sup> pour la pyridine). Cette bande est caractéristique de la pyridine physisorbée en masse (sous forme de multicouches).
- **Pour un recouvrement moyen** : il y a apparition d'une seconde bande vers 1004cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la formation de liaisons de type hydrogène entre le noyau pyridine et les groupes silanols de surface.
- **Pour un faible recouvrement** : seule la bande à 1004cm<sup>-1</sup> apparaît.

Dans le cas de nos supports silice/P<sub>4</sub>VP, l'étude en micro-spectroscopie Raman permet de supposer l'existence de deux types de populations de P<sub>4</sub>VP adsorbée sur les billes transparentes des supports Nu100-50/P<sub>4</sub>VPA5% et Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPA5% :

- **P<sub>4</sub>VP adsorbée "chimiquement"** : par interactions spécifiques entre le noyau et la silice telles que les liaisons de type hydrogène. Ce sont les **trains**.  
Le terme adsorption chimique est employé ici pour qualifier ces liaisons de type hydrogène ou de Van der Waals (qui sont des liaisons de proximité entre silice et polymère).
- **P<sub>4</sub>VP adsorbée "physiquement"** : par formation de **multicouches** et/ou l'apparition de **boucles** et de **queues** (suite à la formation des trains).

La modification de la bande à 1218cm<sup>-1</sup> (déformation dans le plan des hydrogènes du noyau) et à 1595cm<sup>-1</sup> (vibration de valence de la double liaison C=N) confirment la formation de liaisons de type hydrogène entre le noyau pyridine et la silice, plus précisément entre les atomes d'azote et les silanols (P<sub>4</sub>VP adsorbée "chimiquement").

D'autre part, l'adsorption de la P<sub>4</sub>VP sur la silice entraîne une modification de l'élongation asymétrique des CH aromatiques (3044cm<sup>-1</sup>), et empêche leur élongation symétrique (2970cm<sup>-1</sup>).

Il existe donc des **interactions spécifiques** entre le noyau pyridine et la silice, en plus des liaisons hydrogène.

Les bandes correspondant aux CH et CH<sub>2</sub> de la chaîne du polymère sont également modifiées, notamment la bande à 2909cm<sup>-1</sup> qui est déplacée vers des valeurs de  $\Delta \bar{\nu}$  plus élevées. Le **squelette du polymère** joue donc un rôle dans le phénomène d'adsorption.

### ***P<sub>4</sub>VP adsorbée sur billes colorées/sombres (Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5%)***

L'étude des spectres des billes colorées et sombres (spectre c, I et II) ne donne pas beaucoup de renseignements car le signal est faible et bruyant. Les bandes sont mal résolues.

L'enrobage n'est pas efficace pour ces billes, probablement à cause du faible nombre de silanols en surface et de leur très grande porosité.

On a tout de même identifié certaines bandes du polymère, essentiellement pour les billes colorées. Mais ces bandes sont aussi faibles que celles de la silice.

La bande à 993cm<sup>-1</sup> semble légèrement dédoublée. On remarque les mêmes modifications des CH du noyau pyridine, caractéristiques d'interactions spécifiques.

### **3. 3. 3. Influence de la quantité de P<sub>4</sub>VP adsorbée**

Afin d'évaluer l'influence de la quantité adsorbée et de mettre en évidence les deux types de populations de P<sub>4</sub>VP, nous avons comparé les spectres Raman des supports Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% et Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA0,5%. Pour ces enrobages, l'épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé passe de 7 à 3Å.

La figure 4. 11. présente les spectres Raman de billes transparentes des supports Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% (spectre a) , et de Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA0,5% (spectre b) .

Cette figure est divisée en deux parties, correspondant à deux zones spectrales : I, [100-1700cm<sup>-1</sup>] et II, [2750-3150cm<sup>-1</sup>] .

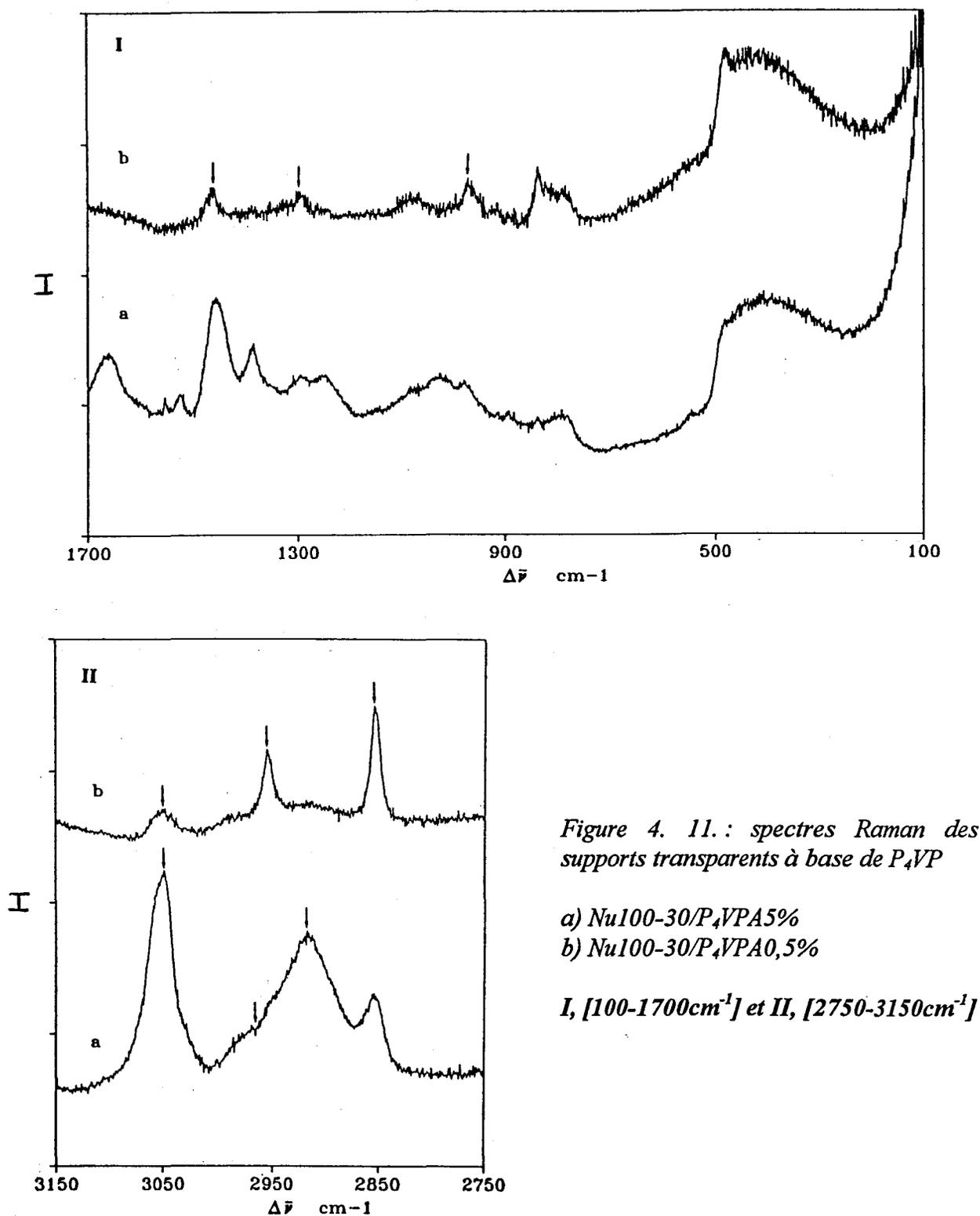


Figure 4. 11. : spectres Raman des supports transparents à base de P<sub>4</sub>VP

a) Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5%  
 b) Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA0,5%

I, [100-1700cm<sup>-1</sup>] et II, [2750-3150cm<sup>-1</sup>]

Pour les supports Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA0,5% (spectre b, I), les bandes de la P<sub>4</sub>VP sont faibles. La bande à 993cm<sup>-1</sup> est difficile à étudier, car il y a émergence à son côté de la bande correspondant aux silanols internes et de surface (970-980cm<sup>-1</sup>).

Cette bande n'existe pas pour les enrobages à 5% de polymère sur des Nu100-30 (spectre a, I). Ainsi, quand la quantité de polymère adsorbé diminue, les silanols de surface réapparaissent.

Les modifications des bandes des CH du noyau des supports Nu100-30/PEI0,5% (spectre b, II) sont les mêmes que celles des supports Nu100-30/PEI5% (spectre a, II).

La partie la plus modifiée du spectre concerne les bandes CH<sub>2</sub> et CH de la chaîne du polymère. La bande à 2909cm<sup>-1</sup>, déplacée dans le cas des Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% (par rapport à la P<sub>4</sub>VP), disparaît complètement pour être remplacée par une nouvelle bande intense à 2955cm<sup>-1</sup> pour les Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA0,5% (spectre b, II).

Aux faibles recouvrements, il y a essentiellement adsorption "chimique" de la pyridine. Ainsi, pour ces billes avec une faible quantité de polymère adsorbé (si faible que la bande caractéristique des silanols émerge), les modifications des bandes de la chaîne sont dues au polymère chimisorbé.

Ensuite, quand la quantité de polymère augmente (cas des enrobages à 5%), il y a apparition de polymère "physisorbé" (polymère "libre", en multicouches, sous forme de boucles et de queues). Son spectre, légèrement modifié par rapport à celui de la P<sub>4</sub>VP seule, masque les modifications dues au polymère adsorbé chimiquement (comme l'apparition de la bande à 2955cm<sup>-1</sup>).

### 3. 3. 4. Etude des supports dans l'eau

En vue des applications de nos supports au traitement des eaux, il nous a paru intéressant d'étudier les supports immergés dans l'eau. L'eau est transparente en Raman (100 à 1700cm<sup>-1</sup>). La figure 4. 12. présente les spectres Raman de la P<sub>4</sub>VP immergée dans l'eau (spectre a) et de billes transparentes des supports Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% également immergées dans l'eau (spectre b), pour une seule zone spectrale : [100-1700cm<sup>-1</sup>].

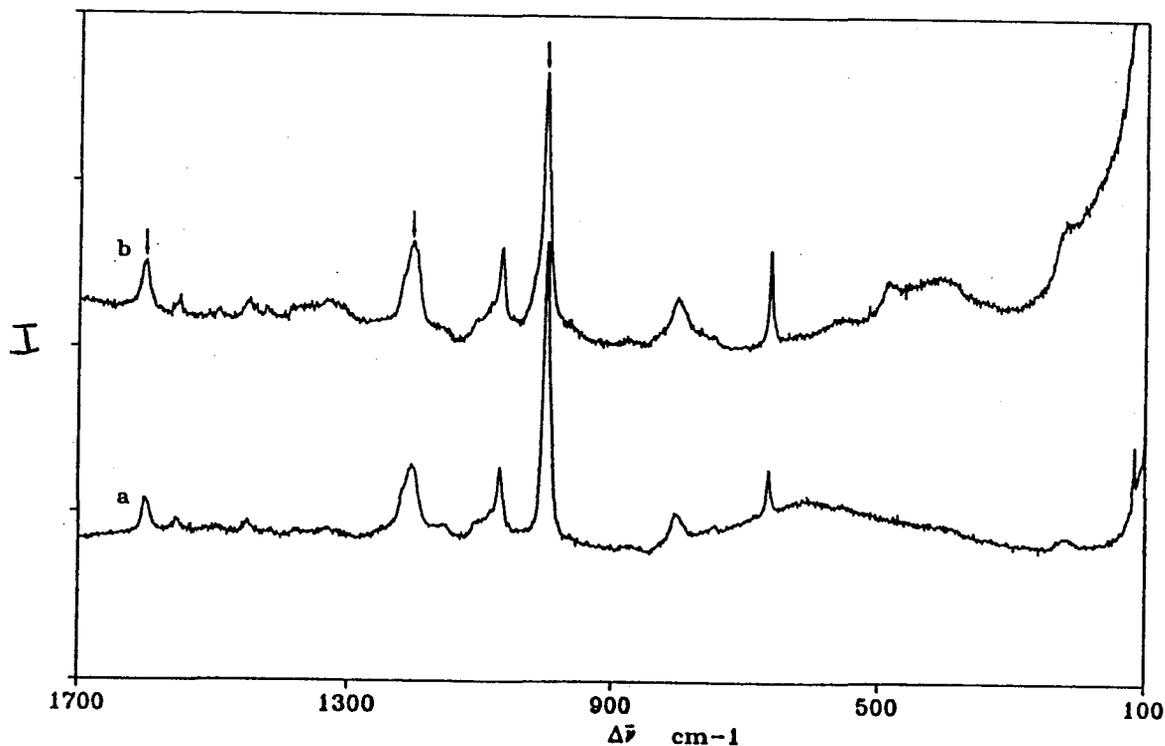


Figure 4. 12. : spectres Raman des supports transparents à base de P<sub>4</sub>VP immergés dans l'eau  
a) P<sub>4</sub>VPA, b) Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5%

Les modifications du spectre de la P<sub>4</sub>VP sont présentées dans le tableau 4. 6. :

$\Delta \bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	attribution (P <sub>4</sub> VP)	modifications des bandes	
		P <sub>4</sub> VP immergée dans eau	P <sub>4</sub> VP adsorbée sur bille transparente, dans eau
993	respiration du noyau	déplacement (1001cm <sup>-1</sup> )	déplacement (1001cm <sup>-1</sup> ) et élargissement
1218	déformation du noyau (dans le plan)	chute en intensité	chute en intensité
1596	$\nu_{C=N}$ (noyau)	déplacement (1601cm <sup>-1</sup> )	déplacement (1598cm <sup>-1</sup> )

Tableau 4. 6. : modification des spectres Raman de la P<sub>4</sub>VP (étude en milieu aqueux)

Si on compare d'abord les spectres de la P<sub>4</sub>VP (Figure 4. 10. , spectre a, I) et de la P<sub>4</sub>VP immergée dans l'eau (Figure 4. 12. , spectre a) , on observe le déplacement des bandes à 993 et 1596cm<sup>-1</sup> (1001 et 1601cm<sup>-1</sup>) , caractéristique de la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et l'atome d'azote du noyau pyridine.

Une des bandes de déformation dans le plan des hydrogènes du noyau change également de forme (1218cm<sup>-1</sup>) .

Si on considère ensuite le spectre d'une bille enrobée de P<sub>4</sub>VP immergée dans l'eau (Figure 4. 13. , spectre b) , on constate que son spectre est presque similaire à celui de la P<sub>4</sub>VP immergée dans l'eau (sauf, bien sûr, les bandes de la silice) .

Les modifications dues à l'adsorption de la P<sub>4</sub>VP sur la silice (mises en évidence dans le paragraphe 3. 3. 2.) , telles que le dédoublement de la bande à 993cm<sup>-1</sup> ont disparu. On distingue simplement une bande à 1001cm<sup>-1</sup> , légèrement élargie.

On avait supposé deux types de populations de P<sub>4</sub>VP à la surface des billes transparentes. Cette étude en milieu aqueux semble confirmer cette hypothèse. La bande à 1001cm<sup>-1</sup> est probablement due à deux types de liaisons :

- Liaisons hydrogène entre le noyau pyridine de la P<sub>4</sub>VP et les silanols.
- Liaisons hydrogène entre la P<sub>4</sub>VP physisorbée et l'eau. Ce sont ces liaisons qui prédominent, caractéristiques d'une plus grande quantité de polymère "physisorbé" que "chimisorbé" .

### 3. 4. Résultats : supports à base de PEI

La figure 4. 13. présente les spectres Raman de la PEI (spectre a) , de billes transparentes des supports Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5% (spectre b, cas d'une bille de Nu100-30/PEI5%), et de billes colorées/sombres des supports Nu1000-30/PEI5% (spectre c) .

Cette figure est divisée en deux parties, correspondant à deux zones spectrales : I, [100-1700cm<sup>-1</sup>] et II, [2600-3500cm<sup>-1</sup>] .

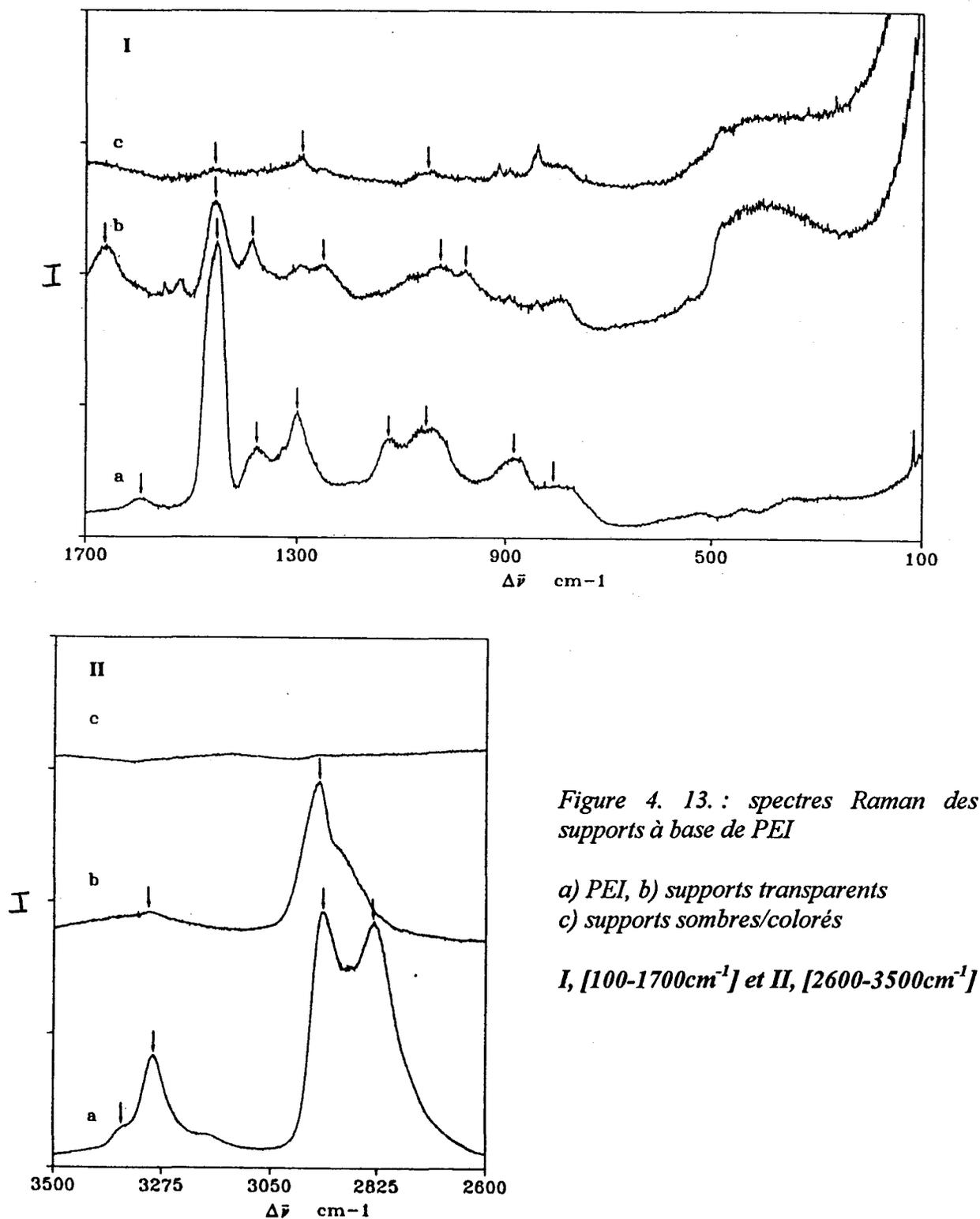


Figure 4. 13. : spectres Raman des supports à base de PEI

a) PEI, b) supports transparents  
c) supports sombres/colorés

I, [100-1700cm<sup>-1</sup>] et II, [2600-3500cm<sup>-1</sup>]

### 3. 4. 1. Etude de la PEI

Le spectre de la PEI750 est exposé dans la figure 4. 13. (spectre a, I et II) .  
 Les attributions des bandes de la PEI, présentées dans le tableau 4. 7. , ont été faites grâce à l'acquisition des spectres de la n-propylamine et de la di-n-butylamine, afin de distinguer les fonctions amines primaires et secondaires [39, 40, 41] .

$\Delta \bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	attribution	intensité
800 885	$\delta_{\text{NH}_2}$	faible moyenne
842	bande due à l'objectif	moyenne/faible
1046 1120	$\nu_{\text{CN}}$ (amines 1 <sup>ères</sup> et 2 <sup>ndaires</sup> ) $\nu_{\text{CN}}$ (amines 2 <sup>ndaires</sup> )	moyennes
1300 1378 1449	$\delta_{\text{CH}_2}$	moyennes intense
1600	$\delta_{\text{NH}_2}$	faible
2825 2938	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2}$ $\nu^{\text{a}}_{\text{CH}_2}$	très intenses
3292 3360	$\nu^{\text{s}}_{\text{NH}_2}$ $\nu^{\text{a}}_{\text{NH}_2}$	forte faible

Tableau 4. 7 : attribution des bandes Raman de la PEI

### 3. 4. 2. Supports à base de PEI

Les spectres des supports sont présentés dans la figure 4. 13. (spectres b et c, I et II) .  
 Certaines bandes de la silice apparaissent nettement.  
 Pour les billes transparentes (mais uniquement les Nu100-30, cas du spectre b) on note l'émergence de la bande des silanols internes et de surface (970-980cm<sup>-1</sup>) . La PEI ne recouvre donc pas complètement la surface de la silice, contrairement à la P<sub>4</sub>VP (dans le cas des enrobages à 5%) .

On retrouve les mêmes caractéristiques que pour les enrobages de P<sub>4</sub>VP : ce sont les billes transparentes (observées en microscopie optique en mode transmission) qui présentent la plus grande quantité de polymère adsorbé.

Le spectre de la PEI présente de nombreuses modifications, que ce soit les bandes des fonctions amines ou les bandes des CH<sub>2</sub> de la chaîne de polymère.

Le tableau 4. 8. permet de comparer les spectres de la PEI à ceux de la PEI adsorbée sur les billes transparentes (spectre b, I et II) et colorées/sombres (spectre c, I et II) . Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude concernant la PEI adsorbée sur silice.

$\Delta\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	attribution (PEI)	modifications des bandes	
		PEI adsorbée sur bille transparente	PEI adsorbée sur bille colorée/sombre
885	$\delta_{\text{NH}_2}$	disparition de toutes ces bandes et apparition d'une bosse autour de 1030cm <sup>-1</sup>	disparition de toutes ces bandes et apparition d'une légère bosse autour de 1030cm <sup>-1</sup>
1046 1120	$\nu_{\text{CN}}$ (amines 1 <sup>ères</sup> et 2 <sup>ndes</sup> ) $\nu_{\text{CN}}$ (amines 2 <sup>ndes</sup> )		
1300	$\delta_{\text{CH}_2}$	élargissement et apparition d'une nouvelle petite bande (1220cm <sup>-1</sup> )	élargissement
1378 1449		augmentation d'intensité relative par rapport à 1449cm <sup>-1</sup> , qui diminue	disparition légère bosse
1600	$\delta_{\text{NH}_2}$	exaltation et déplacement (1650cm <sup>-1</sup> )	n'apparaît pas
2825 2938	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2}$ $\nu^{\text{a}}_{\text{CH}_2}$	disparition déplacement (2944cm <sup>-1</sup> )	n'apparaissent pas
3292 3360	$\nu^{\text{s}}_{\text{NH}_2}$ $\nu^{\text{a}}_{\text{NH}_2}$	forte chute d'intensité disparition	n'apparaissent pas

Tableau 4. 8. : modifications des spectres Raman de la PEI

### ***PEI adsorbée sur billes transparentes (Nu100-30/PEI5% et quelques Nu1000-30/PEI5%)***

Les bandes des amines primaires et secondaires du polymère sont modifiées :

- Les bandes correspondant aux élongations des liaisons C-N pour les amines primaires et secondaires disparaissent ( $1046$  et  $1120\text{cm}^{-1}$ ). A la place on note l'émergence d'une petite bande ( $1030\text{cm}^{-1}$ ).
- La bande à  $1600\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des déformations des  $\text{NH}_2$ , est complètement modifiée. Elle semble exaltée par le phénomène d'adsorption, car son intensité et sa largeur augmentent fortement. De plus elle se déplace vers des valeurs de  $\Delta\bar{\nu}$  plus élevées.  
L'autre bande caractéristique des déformations des  $\text{NH}_2$  ( $885\text{cm}^{-1}$ ) a disparu.
- La bande de vibration des  $\text{NH}_2$  diminue fortement ( $3292\text{cm}^{-1}$ ) ou disparaît ( $3360\text{cm}^{-1}$ ).

L'adsorption de la PEI sur les billes de structure poreuse assez compacte modifie toutes les fonctions amines primaires et secondaires du polymère. Ces modifications sont caractéristiques d'interactions entre les silanols et les atomes d'azote, probablement des liaisons de type hydrogène.

les bandes des fonctions méthylènes du polymère sont également modifiées :

- La bande la plus intense de la PEI, caractéristique des déformations des  $\text{CH}_2$  ( $1449\text{cm}^{-1}$ ) chute en intensité, par rapport à celle à  $1378\text{cm}^{-1}$  qui augmente.  
La bande à  $1300\text{cm}^{-1}$  se déplace et s'élargit.
- La bande correspondant à l'élongation symétrique des  $\text{CH}_2$  ( $2825\text{cm}^{-1}$ ) est déplacée.  
Celle correspondant à l'élongation asymétrique ( $2938\text{cm}^{-1}$ ) disparaît complètement.

Comme pour la  $\text{P}_4\text{VP}$ , les fonctions méthylènes font l'objet d'interactions spécifiques avec la silice.

### ***PEI adsorbée sur billes sombres/colorées (Nu1000-30/PEI5%)***

L'étude des billes colorées et sombres est encore plus difficile que pour la  $\text{P}_4\text{VP}$  car les bandes du polymère sont très faibles ou ont complètement disparu.

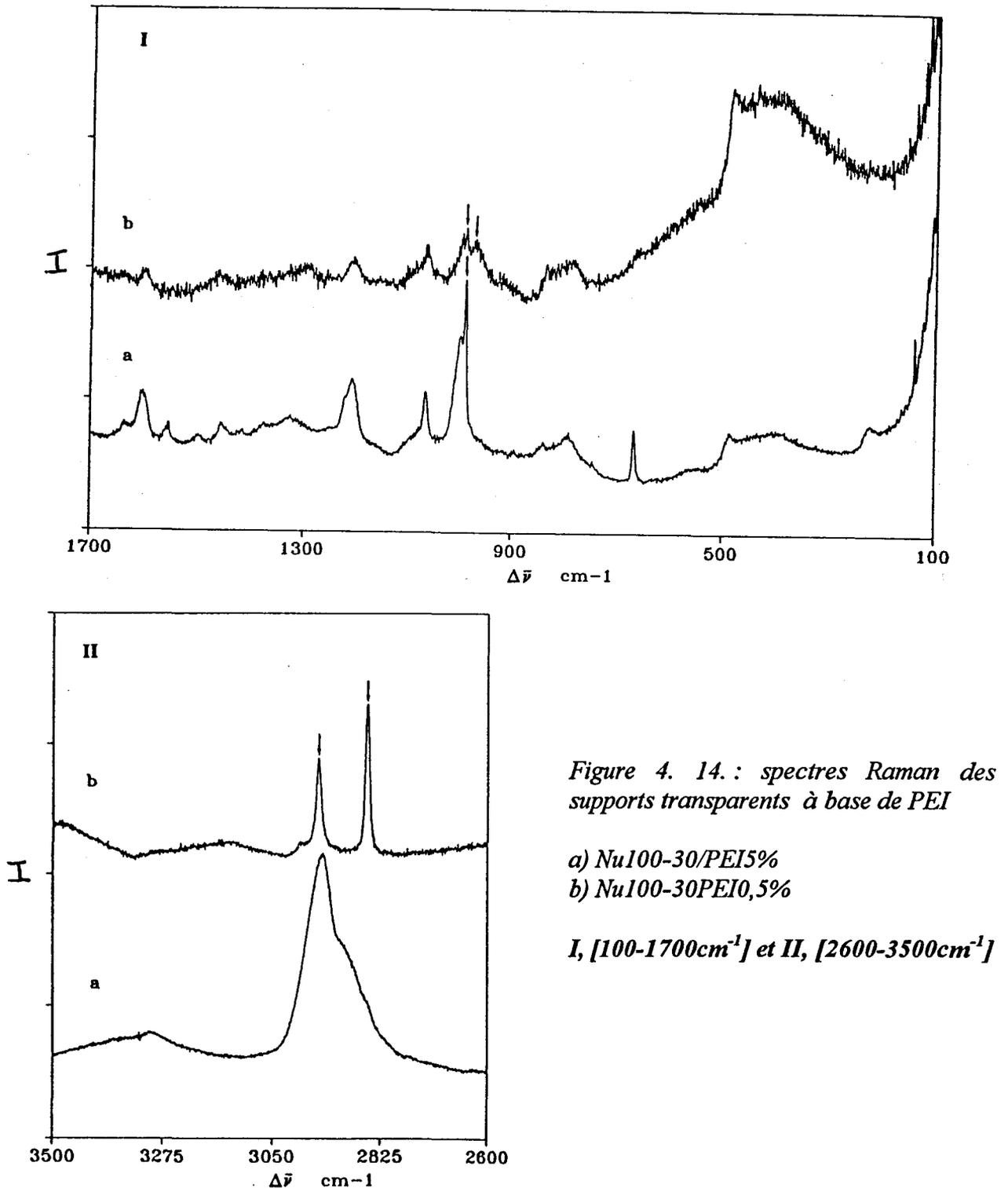
Les bandes des fonctions amines primaires et secondaires n'existent plus. On note quelques faibles bandes des fonctions méthylènes.

### 3. 4. 3. Influence de la quantité de PEI adsorbée

Comme pour la P<sub>4</sub>VP, nous avons comparé les spectres Raman des supports Nu100-30/PEI5% et Nu100-30/PEI0,5%. Pour ces supports, l'épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé passe de 8 à 1,5Å.

La figure 4. 14. présente les spectres Raman des billes transparentes des supports Nu100-30/PEI5% (spectre a), et Nu100-30/PEI0,5% (spectre b).

Cette figure est divisée en deux parties, correspondant à deux zones spectrales : I, [100-1700cm<sup>-1</sup>] et II, [2600-3500cm<sup>-1</sup>].



Pour les supports Nu100-30/PEI0,5% (spectre b, I) , les bandes de la silice sont intenses, notamment la bande des silanols ( $970-980\text{cm}^{-1}$ ) .

Par contre, les bandes du polymère sont faibles, et on ne retrouve pas les bandes des fonctions amines. On note la présence de faibles bandes à  $1250$  et  $1449\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux bandes de déformation des fonctions méthylènes.

C'est la région autour de  $3000\text{cm}^{-1}$  qui est la plus modifiée (spectre b, II) , c'est à dire la région des vibrations des carbones aliphatiques. Les deux bandes à  $2832$  et  $2938\text{cm}^{-1}$  sont déplacées, affinées et bien séparées.

Comme pour la P<sub>4</sub>VP, il y a essentiellement adsorption "chimique" du polymère aux faibles recouvrements. Ainsi, l'apparition de ces deux bandes bien séparées est caractéristique des modifications des bandes dues au polymère chimisorbé.

Ensuite, quand la quantité de PEI adsorbée augmente, le polymère se met sous forme de multicouches sur les billes et présente une plus grande quantité de boucles et de queues. Cette quantité de polymère "plus libre" masque alors les modifications dues au polymère chimisorbé.

### **3. 5. Conclusion**

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé d'études en spectroscopie Raman sur des gels de silice utilisés en chromatographie, et modifiés par des polymères. Notre travail se justifiait donc pleinement.

De plus nous avons utilisé un outil puissant : la microsonde Raman, qui permet de faire l'étude bille par bille. Nous avons pu enregistrer les spectres en fonction des différences de contraste des billes, donc de la structure poreuse.

Dans le cas des silices vierges, nous avons confirmé la plus grande quantité de silanols à la surface des silices Nu100, par rapport aux silices Nu1000, vérifiant les résultats obtenus par dosage chimique (Chapitre 2) .

Les Nu1000 subissent probablement des traitements thermiques plus poussés (frittage) entraînant une plus grande condensation des silanols en ponts siloxanes. Cependant on note qu'il y a davantage de silanols sur les Nu1000 transparentes que sur les Nu1000 colorées/sombres.

Nous avons mis en évidence des traces de cristobalite uniquement dans certaines billes de Nu1000-50, de couleur sombre donc possédant de très grands pores. Cette apparition de cristallinité est également à relier au processus de fabrication.

L'hétérogénéité de la structure poreuse des billes, caractérisée par les différences de contraste en microscopie optique pour les Nu1000, a une influence sur l'adsorption des polymères : les billes qui apparaissent transparentes (donc de structure assez compacte) présentent une assez grande quantité de polymère adsorbé par rapport aux billes qui apparaissent sombres (donc présentant des grands pores) .

On ne trouve pas de polymère sur les billes de Nu1000-50 présentant des traces de cristobalite. On peut penser que le traitement thermique, très intense, a entraîné la condensation d'un grand nombre de silanols en ponts siloxanes.

Ainsi l'utilisation de  $\Gamma$ , la quantité adsorbée, pour caractériser les supports de type Nu1000 se révèle assez inexacte. Elle représente en fait une valeur moyenne de la répartition du polymère entre les différentes billes. Ce paramètre reste cependant significatif pour les supports Nu100 où l'hétérogénéité de la structure poreuse mise en évidence par les mesures de répartition de pores semble ne pas avoir une grande influence sur l'adsorption. L'hétérogénéité de la distribution des pores concerne un faible intervalle de dimension : de 40 à 160Å.

Nous avons également montré que l'adsorption sur les billes se fait probablement avec deux types de populations de polymère, que ce soit la P<sub>4</sub>VP ou la PEI :

- Polymère "chimisorbé" (trains) .
- Polymère "physisorbé" (multicouches, boucles et queues)

Les modifications des bandes du polymère chimisorbé sont plus fortes que celles du polymère physisorbé.

Ces résultats sont en accord avec les théories d'adsorption : pour une faible quantité de polymère adsorbé, les trains prédominent. Quand la quantité adsorbée augmente, la proportion relative de trains diminue au profit des boucles et des queues.

### ***Polymère "chimisorbé"***

Quand le polymère est directement adsorbé à la surface (sous forme de trains), il existe d'importantes interactions :

- Il y a formation de liaisons de type hydrogène entre les silanols de surface et les atomes d'azote :
  - \* des noyaux pyridine de la P<sub>4</sub>VP ;
  - \* des fonctions amines primaires et secondaires de la PEI.

On a vu que dans le cas de la P<sub>4</sub>VP, il existe également des interactions spécifiques entre les noyaux et la silice, gênant les vibrations des CH du noyau pyridine. Ces interactions supplémentaires par rapport à la PEI sont peut-être responsables du meilleur ancrage de la P<sub>4</sub>VP à la surface de la silice par rapport à la PEI.

- Il y a également des interactions entre la silice et les carbones aliphatiques de la chaîne, que ce soit pour la P<sub>4</sub>VP ou la PEI.

### ***Polymère "physisorbé"***

Le polymère existe également sous forme de multicouches, dues probablement à un remplissage mécanique des pores. Mais il y a aussi l'influence des boucles et queues, qui sont prédominantes dans l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé.

La présence de polymère “physisorbé” a été montrée de deux façons :

- Quand la quantité de polymère adsorbé diminue (cas des enrobages à 0,5% de polymère sur les Nu100) , les interactions chimiques apparaissent de façon plus évidente dans le spectre. Cela est dû à une diminution de la quantité des multicouches de polymère.

Dans le cas des Nu1000 colorées et sombres, on peut supposer qu'il n'y a pas suffisamment de fonctions silanols au départ pour permettre suffisamment d'interactions chimiques.

- Quand les billes enrobées de P<sub>4</sub>VP sont immergées dans l'eau, les interactions entre l'eau et la P<sub>4</sub>VP (liaisons de type hydrogène) deviennent prépondérantes, par rapport aux interactions dues au polymère chimisorbé.

Dans le cadre des applications traitement des eaux, les boucles et les queues du polymère adsorbé vont probablement permettre de jouer un rôle plus efficace car elles présentent des fonctions amines libres.

La nature du polymère influe également sur le phénomène d'adsorption : dans le cas de la P<sub>4</sub>VP, la bille semble complètement passivée, à la différence des supports à base de PEI où la bande Raman des silanols émerge (à quantité de polymère adsorbé et épaisseur de couche égales) . Cela confirme que la PEI, de structure branchée et probablement sous forme de pelote, a plus de mal à s'étaler de façon homogène à la surface des billes de silice.

Ce phénomène est en accord avec la plus grande chute de surface spécifique des supports à base de PEI (Chapitre 3, figure 3. 1. ) . La répartition de la PEI se fait de façon moins homogène à la surface de la bille de silice. On peut imaginer le remplissage “mécanique” des pores et la formation localisée de multicouches pour les billes de Nu100-30.

## 4. Etude en microanalyse X

Le but de cette étude est de caractériser, grâce aux images X, la répartition du polymère sur les billes, et de corrélérer cette répartition à la structure poreuse grâce aux observations en MEB effectuées en parallèle sur ces billes.

### 4. 1. Présentation de la technique

#### 4. 1. 1. Principe et appareillage

Le principe d'analyse de la microsonde électronique est basé sur l'exploitation des signaux émis par un point particulier d'un échantillon soumis au bombardement d'un faisceau électronique [42, 43] .

Au cours de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière, il y a émission, entre autres, de photons X (émission X) .

Le volume irradié est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  : il est défini par l'accélération du faisceau électronique qui détermine la profondeur de la couche étudiée (variable en fonction des éléments) . La focalisation de ce faisceau (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) définit l'aire mise en jeu.

L'émission X est caractéristique des atomes présents dans le volume irradié, car chaque élément présent dans le volume étudié émet une raie X caractéristique.

Cette raie X est définie par sa longueur d'onde et son énergie (qui sont liées) . C'est pourquoi en microsonde électronique il existe deux types de spectromètres pour détecter les raies émises :

- Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde ou spectromètre à cristal (WDS, *Wavelength Dispersion Spectrometry*) .

C'est le spectromètre utilisé pour la **microsonde de Castaing**.

- Le spectromètre à sélection d'énergie ou spectromètre à diode (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*) .

C'est le spectromètre que nous avons utilisé (**microanalyse X**) .

Ces spectromètres permettent l'analyse qualitative et quantitative des espèces chimiques présentes dans le volume d'échantillon étudié. On travaille généralement en mode balayage, c'est à dire en enregistrant simultanément les variations d'intensité des raies X émises par l'échantillon lorsque le faisceau balaye ligne par ligne l'échantillon.

Le spectre obtenu présente l'intensité de l'émission X (nombre de coups) en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie (suivant le spectromètre utilisé) des différentes raies X.

A partir de ces spectres, l'analyse quantitative est possible, c'est à dire la détermination de la concentration massique des différents éléments du volume analysé. Mais il est indispensable de faire certaines corrections (correction ZAF) pour prendre en compte les phénomènes d'adsorption, de fluorescence ainsi que les complications dues à la présence d'éléments de différents numéros atomiques.

On peut également obtenir des images X de l'échantillon analysé, en sélectionnant les raies les plus intenses des éléments dont on veut connaître la répartition dans l'échantillon. En image X, les zones de plus forte concentration sont les zones qui apparaissent plus foncées.

Notre étude en microsonde électronique a été réalisée au Laboratoire de Mécanique de l'Ecole Centrale de Lille, avec le MEB décrit dans le Chapitre 3.

Le MEB est équipé d'un détecteur de rayons X (spectromètre à sélection d'énergie, EDS) . Ce détecteur est relié à un moniteur équipé d'un système d'acquisition (QUANTEX) permettant l'analyse qualitative, quantitative et les images X.

#### **4. 1. 2. Mode opératoire**

L'intensité de l'émission X est fonction du numéro atomique de l'élément considéré. Comme cette émission se fait à partir des couches profondes des atomes (raies K, L, M) , il est préférable d'avoir des éléments de numéro atomique assez élevé. L'azote, présent dans les polymères, est trop léger.

#### ***Préparation des échantillons***

Nous avons donc marqué le polymère adsorbé sur les billes par quaternisation avec  $\text{CH}_3\text{I}$  et analysé le signal de l'iode. La procédure de quaternisation est décrite dans le Chapitre 2 (**4. 2. 2.**) . Les supports étudiés sont les suivants (enrobages avec  $c=5\%$ ) :

<b>Nu100-50/PEIQ</b>	$\Gamma_Q=86\text{mg/m}^2$	<b>quaternisé à 84%</b>
<b>Nu1000-50/PEIQ</b>	$\Gamma_Q=18\text{mg/m}^2$	<b>quaternisé à 47%</b>
<b>Nu100-50/P<sub>4</sub>VPAQ</b>	$\Gamma_Q=128,5\text{mg/m}^2$	<b>quaternisé à 100%</b>
<b>Nu1000-50/P<sub>4</sub>PVPAQ</b>	$\Gamma_Q=32\text{mg/m}^2$	<b>quaternisé à 93%</b>

$\Gamma_Q$  : quantité de polymère adsorbé (mg/g) , après quaternisation

Les échantillons sont métallisés par dépôt d'une grosse couche de carbone. La tension d'accélération utilisée est de 15kV, la profondeur analysée de  $1\mu\text{m}$  (approximativement) . La distance de travail est de 35mm.

Les zones où le signal de l'iode est le plus intense correspondent aux zones où il y a le plus de polymère.

Nous avons fait subir à des silices vierges (Nu100 et Nu1000-50) la procédure de quaternisation. L'enregistrement de différents spectres de ces billes ne révèle aucune trace d'iode.

## 4. 2. Résultats

Dans un premier temps, nous avons fait l'acquisition du spectre global d'un ensemble de billes, pour les quatre supports étudiés. Le spectre obtenu pour cet ensemble de billes présente la forme de celui de la figure 4. 15. :

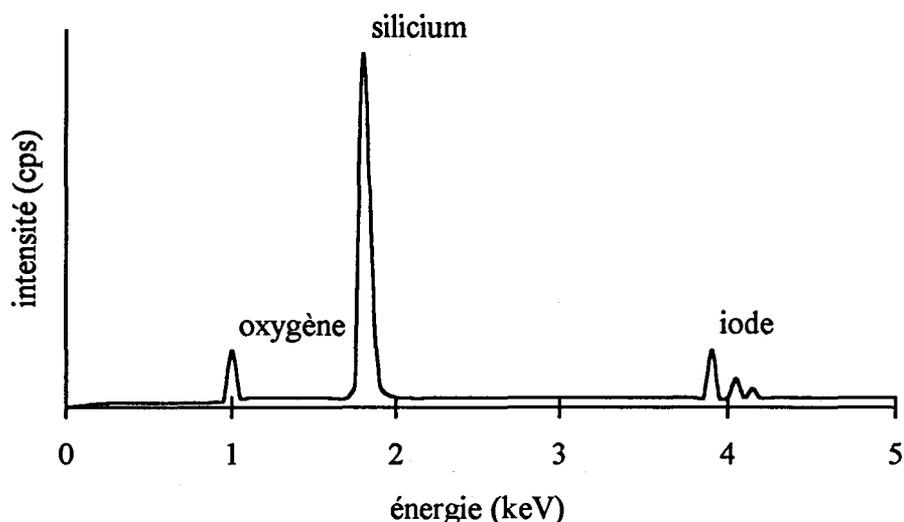


Figure 4. 15. : représentation schématique du spectre de microanalyse X (support quaternisé)

Le spectre obtenu pour le balayage d'une seule bille présente la même allure. Il y a apparition des raies du silicium et de l'iode. On distingue la raie, faible, de l'oxygène. Les raies du silicium et de l'iode sont plus ou moins intenses suivant le support étudié. Pour réaliser les images présentées ci-dessous, nous avons balayé un ensemble de 6 à 10 billes et sélectionné les raies du silicium et de l'iode.

### 4. 2. 1. Images X

Les images X des deux supports à base de P<sub>4</sub>VPAQ sont présentées dans la figure 4. 16.. Les images X des supports à base de PEIQ sont présentées en annexe [Annexe 5, X3 et X4].

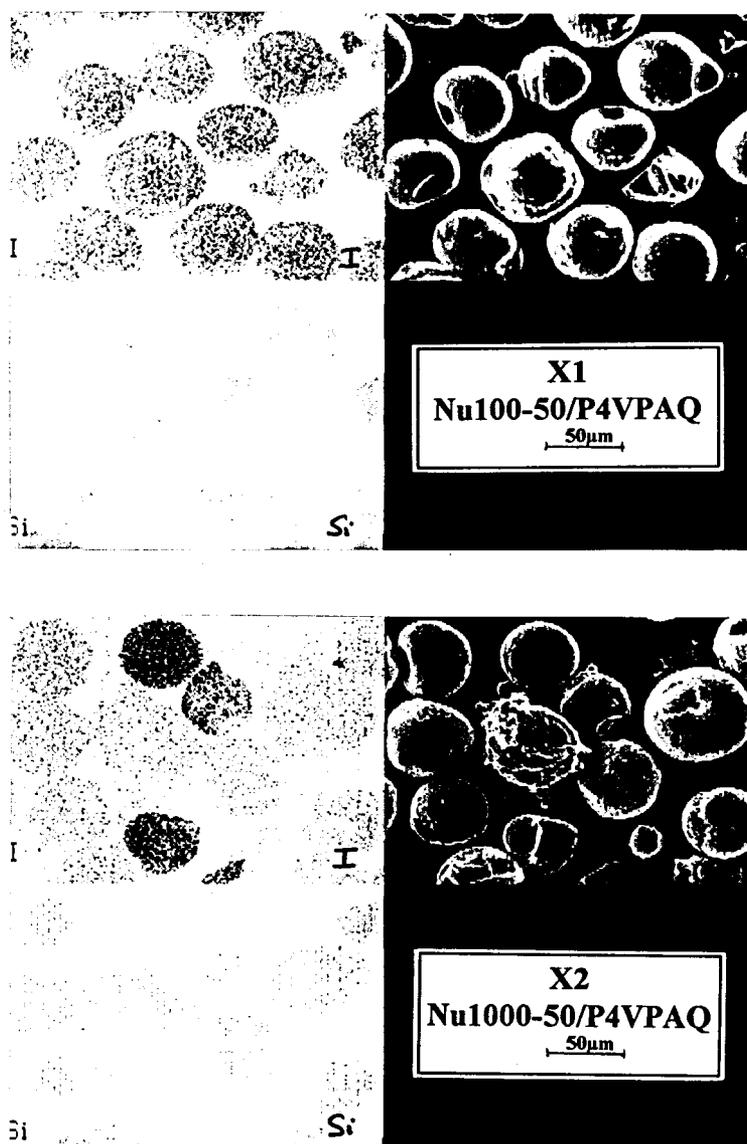


Figure 4. 16. : images X (répartition des billes, I : signal de l'iode, Si : signal du silicium)  
X1 : Nu100-50/P<sub>4</sub>VPAQ, X2 : Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPAQ,

**Dans le cas des Nu100-50/P<sub>4</sub>VPAQ (X1)** , on remarque que toutes les billes présentent la même intensité du signal de l'iode

**Dans le cas des Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPAQ (X2)** , il existe quelques billes avec une forte intensité, et d'autres avec une intensité moyenne, voire faible.

Dans le cas des billes présentant un signal intense de l'iode, le signal du silicium est plus faible car il est masqué par celui de l'iode.

Ces images confirment l'analyse réalisée en micro-spectroscopie Raman : dans le cas des Nu1000, il existe des billes qui possèdent plus ou moins de polymère. Dans le cas des Nu100, les billes présentent une quantité de polymère adsorbé assez comparable.

Ce phénomène est moins flagrant pour les images X de la PEIQ, car la quaternisation a entraîné une forte désorption du polymère.

#### 4. 2. 2. Corrélations avec la texture poreuse

De manière à corréler la quantité de polymère adsorbé à la structure poreuse des billes, nous avons observé au MEB les billes de l'image X X2 (Nu1000-50/P<sub>4</sub>VPAQ5%). La figure 4. 17. présente la planche de photographies obtenues :

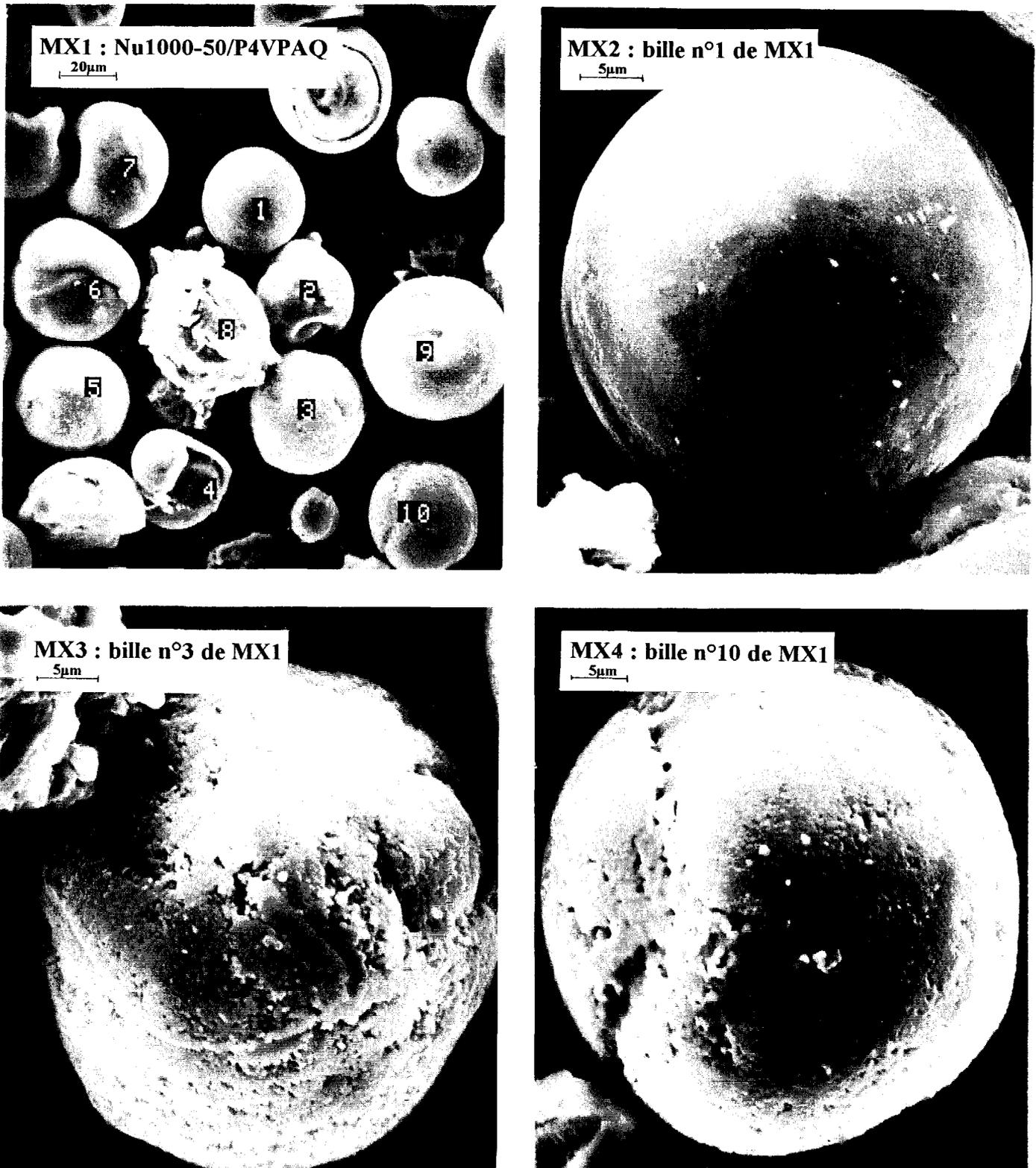


Figure 4. 17. : photographies MEB des billes de l'image X X2

La photographie MX1 représente l'ensemble des billes dont on a enregistré l'image X X2 .  
Les billes sont numérotées de 1 à 10. On remarque, en comparant cette photographie à l'image X (figure 4. 16. ) , que ce sont les billes n°1, 2 et 4 qui présentent le signal de l'iode le plus intense. Toutes les autres billes (3, 5 à 10) présentent un signal moyen à faible.

La photographie MX2 représente la bille n°1.  
On remarque que la surface de cette bille est assez lisse, caractéristique d'un agencement très compact des particules élémentaires (il en est de même pour les billes n°2 et 4) .  
C'est donc une bille avec des petits pores, soit une bille transparente en microscopie optique (mode transmission) .

Les photographies MX3 et MX4 représentent les billes n°3 et 10.  
Cette fois, ce sont des billes avec un agencement assez lâche des particules élémentaires. Ces billes présentent des pores beaucoup plus grands que la bille n°1. On note des zones "éclatées" cohabitant avec des zones plus "lisses".  
Ce sont donc des billes colorées/sombres en microscopie optique (mode transmission) .

Ces observations en MEB sont donc la confirmation d'une corrélation entre l'adsorption de polymère et la structure poreuse.

### 4. 2. 3. Exploitation des spectres

Les images X ont été réalisées en balayant 6 à 10 billes. Le balayage "individuel" des billes permet de compléter les informations tirées des images X.  
Pour chaque type de support, nous avons enregistré le spectre d'une vingtaine de billes.

Les billes présentent une texture très hétérogène. Les effets topographiques sont trop importants pour pouvoir réaliser une analyse quantitative (c'est à dire doser la quantité de polymère adsorbé sur chaque bille) .  
Ainsi, afin de comparer les spectres obtenus, nous avons introduit le rapport R qui correspond au rapport (en %) des aires du pic de l'iode et du pic de silicium.

$$R (\%) = \frac{\text{aire du pic de l'iode}}{\text{aire du pic du silicium}} \times 100 \quad (25)$$

Les aires sont celles des raies K (raies les plus intenses, dans le cas de l'iode et du silicium) .  
Elles ont été calculées après approximation gaussienne des pics, sur les spectres débarrassés de leurs pics de fuite et du bruit de fond.

Les résultats obtenus vont permettre de comparer les supports. Ils sont présentés dans le tableau 4. 9. :

supports	R ± (écart type/2) (%)
Nu100-50/P <sub>4</sub> VPAQ	15,23 ± 0,70
Nu100-50/PEIQ	14,04 ± 0,68
Nu1000-50/P <sub>4</sub> VPAQ	3,21 ± 1,60  se décompose : R <sub>1</sub> =9,19 ± 0,19 R <sub>2</sub> =0,96 ± 0,16
Nu1000-50/PEIQ	1,22 ± 0,31  se décompose : R <sub>1</sub> =2,01 ± 0,13 R <sub>1</sub> =0,87 ± 0,18

Tableau 4. 9. : évaluation des rapports R (spectres de microanalyse X)

- Les valeurs des écarts types de R obtenus pour les supports de type Nu100 sont faibles. Elles confirment l'homogénéité de la répartition du polymère sur les Nu100.

- Par contre, celles obtenues pour les supports de type Nu1000 sont élevées par rapport à R. Elles illustrent l'hétérogénéité de la distribution de l'iode (donc du polymère) pour ces supports.

Nous avons donc distingué deux types de billes pour lesquels nous avons recalculé R, afin de diminuer la valeur de l'écart type (R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>). Cette fois, la valeur des écarts types diminue fortement.

#### 4. 2. 4. Conclusion

Cette étude en microanalyse X a permis d'illustrer les hétérogénéités de la répartition des polyamines (P<sub>4</sub>VP et PEI) en fonction de la texture poreuse des billes.

En effet, l'enregistrement des images X révèle des intensités différentes du marqueur (l'iode) suivant les billes des supports de type Nu1000. Il existe des billes avec plus ou moins d'iode, donc plus ou moins de polymère.

Ce résultat est confirmé par l'exploitation des spectres et le calcul de R. R, associé au rapport des aires des pics de l'iode et du silicium, présente un écart type élevé pour les supports de type Nu1000, sauf quand on différencie deux catégories de billes : billes avec beaucoup de polymère, et billes avec peu de polymère.

D'autre part, cette hétérogénéité dans l'adsorption du polymère a pu être corrélée aux observations en MEB. Ce sont bien les billes qui présentent de très grands pores (agencement lâche des particules élémentaires) qui adsorbent le moins de polymère (signal faible de l'iode) . Et ce sont les billes qui présentent des petits pores (agencement compact des particules élémentaires) qui présentent la plus grande quantité de polymère adsorbé.

De plus, les études réalisées en microscopie optique (histogrammes de répartition des couleurs, Chapitre 3, 2. 2. 3.) indiquent que plus de 60% des billes de Nu1000-50 présentent de très grands pores (billes colorée/sombres et noires) .

Les images X confirment (de façon peu précise car le nombre de billes étudié est insuffisant) ce pourcentage, car seulement 3 billes sur 10 présentent une grande quantité de polymère adsorbé.

Une image X d'un support de type Nu1000-30 présenterait probablement davantage de billes avec un signal intense de l'iode.

L'étude des supports de type Nu100-50 confirme que chaque bille adsorbe pratiquement la même quantité de polymère. Il existe des hétérogénéités de la structure poreuse de ces billes, mais elles ne sont pas suffisantes pour créer des disparités aussi prononcées que les Nu1000.

Cette étude permet aussi de vérifier que la P<sub>4</sub>VP est mieux ancrée à la surface que la PEI. La désorption de la PEI est importante.

## **5. Etude en analyse enthalpique différentielle**

Le but de cette étude est de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse du polymère une fois qu'il est adsorbé sur la silice.

### **5. 1. Présentation de la technique**

L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED, également connue sous le sigle *DSC*, *Differential Scanning Calorimetry*) fait partie des méthodes d'analyse thermique. Ces méthodes permettent d'étudier les transitions physiques ou chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau.

#### **5. 1. 1. Principe et appareillage**

Le principe de l'AED est basé sur l'enregistrement en fonction du temps de la différence d'énergie qu'il faut fournir à un échantillon et à la référence pour les maintenir à la même température :

- Un programmeur en température permet d'assurer une montée linéaire en fonction du temps de la température moyenne de l'échantillon et de la référence.
- Dans une deuxième boucle de programmation dite différentielle, la puissance de chauffe de l'échantillon est ajustée à chaque instant de sorte que la température de l'échantillon et celle de la référence soient égales, en compensant les effets exothermiques et endothermiques produits dans l'échantillon. Dans des conditions normales d'utilisation, les échanges de chaleur correspondent à des variations de la fonction d'état "enthalpie".

C'est une méthode d'analyse en balayage de la température, au chauffage comme au refroidissement.

Elle permet d'accéder aux caractéristiques du comportement thermique des polymères, notamment la température de fusion, l'évaluation du taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin, et ce qui nous intéresse davantage dans cette étude, la **température de transition vitreuse**.

Elle peut également être utilisée pour des mesures isothermes.

Les essais ont été réalisés sur un calorimètre PERKIN ELMER DSC7. Le calorimètre est piloté par un logiciel (EPSON) permettant l'acquisition et le traitement des thermogrammes obtenus.

L'échantillon (disposé dans une capsule d'aluminium) et la référence (une capsule vide) sont introduits dans la cellule de mesure composée de deux fours porte-échantillons en platine.

### **5. 1. 2. La température de transition vitreuse**

La température de transition vitreuse ( $T_v$ ) est une transition caractéristique des polymères amorphes.

Elle résulte du changement de la dynamique moléculaire entre l'état vitreux (mouvements moléculaires localisés) et l'état liquide (mouvements de grande amplitude) . Il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre les deux états.

La température de transition vitreuse est fonction de la rigidité de la chaîne de polymère mais aussi de sa masse moyenne.

La  $T_v$  se traduit sur le thermogramme par un saut de capacité calorifique. Comme ce n'est pas un isotherme, il se produit sur une plage de température plus ou moins large.

La  $T_v$  est définie à mi-hauteur du saut de capacité calorifique.

En raison de la nature cinétique de cette transition, elle dépend de la vitesse de chauffe au cours de la mesure. En effet, la mobilité des segments de polymère est fonction de la fréquence de sollicitation.

### **5. 1. 3. Mode opératoire**

Tous les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions, avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn. La gamme de température accessible s'étend de -150 à +750°C (utilisation d'un cryostat) .

Les échantillons étudiés sont les suivants :

- **P<sub>4</sub>VPA et PEI1M**
- **Silice vierge : Nu100-50**
- **Supports : Nu100-50/P<sub>4</sub>VP5% ,  $\Gamma = 143\text{mg/g}$**   
**Nu100-30/PEI1M5% ,  $\Gamma = 143\text{mg/g}$**

Nous avons choisi les enrobages sur Nu100, car ce sont les supports qui présentent le plus de polymère en mg/g.

## **5. 2. Résultats**

Dans un premier temps, nous avons évalué la  $T_v$  de la P<sub>4</sub>VP et de la PEI. Puis nous avons travaillé sur les silices enrobées. Pour la suite, il est important de signaler qu'une capsule remplie de silice enrobée contient en moyenne 20mg d'échantillon. Dans ces 20mg, il y a approximativement 3mg de PEI ou de P<sub>4</sub>VP, ce qui représente 14% en poids de polymère dans la capsule.

### 5. 2. 1. La température de transition vitreuse des polymères

Les  $T_V$  obtenues pour la P<sub>4</sub>VPA et la PEI1M sont les suivantes :

$$P_4VPA : T_V = 155^\circ C$$

$$PEI1M : T_V = -45^\circ C$$

La valeur de la  $T_V$  de la P<sub>4</sub>VP est en accord avec celle trouvée dans la littérature [44] . Par contre, nous n'avons pas trouvé celle de la PEI.

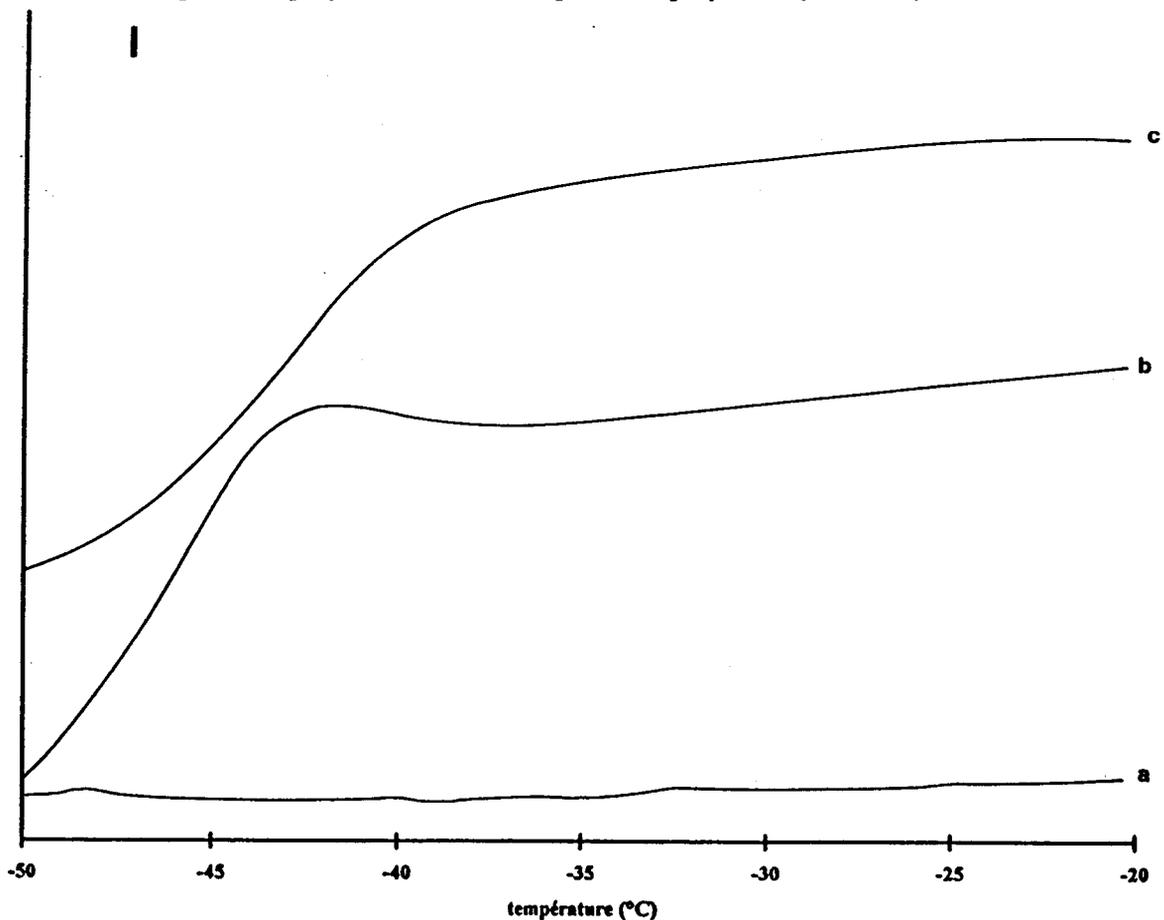
Ces résultats illustrent l'effet de la structure chimique sur la valeur de  $T_V$ . La  $T_V$  est fonction de l'énergie de rotation des liaisons du squelette. Tout ce qui réduit la rotation entraîne une augmentation de cette température, d'où la  $T_V$  élevée de la P<sub>4</sub>VP.

De plus la P<sub>4</sub>VP possède des groupements polaires entraînant une augmentation des interactions dipôle-dipôle.

### 5. 2. 2. Cas des supports Nu100

Nous avons commencé par enregistrer les spectres de la Nu100-50 (avec et sans traitement thermique) . Les thermogrammes obtenus ne présentent aucune particularité.

Dans la figure 4. 18. , nous présentons pour chaque polymère la courbe obtenue pour les supports (courbe a) , la courbe obtenue pour 3mg de polymère seul (courbe b) et celle obtenue pour un mélange silice/polymère de 14% en poids de polymère (courbe c) .



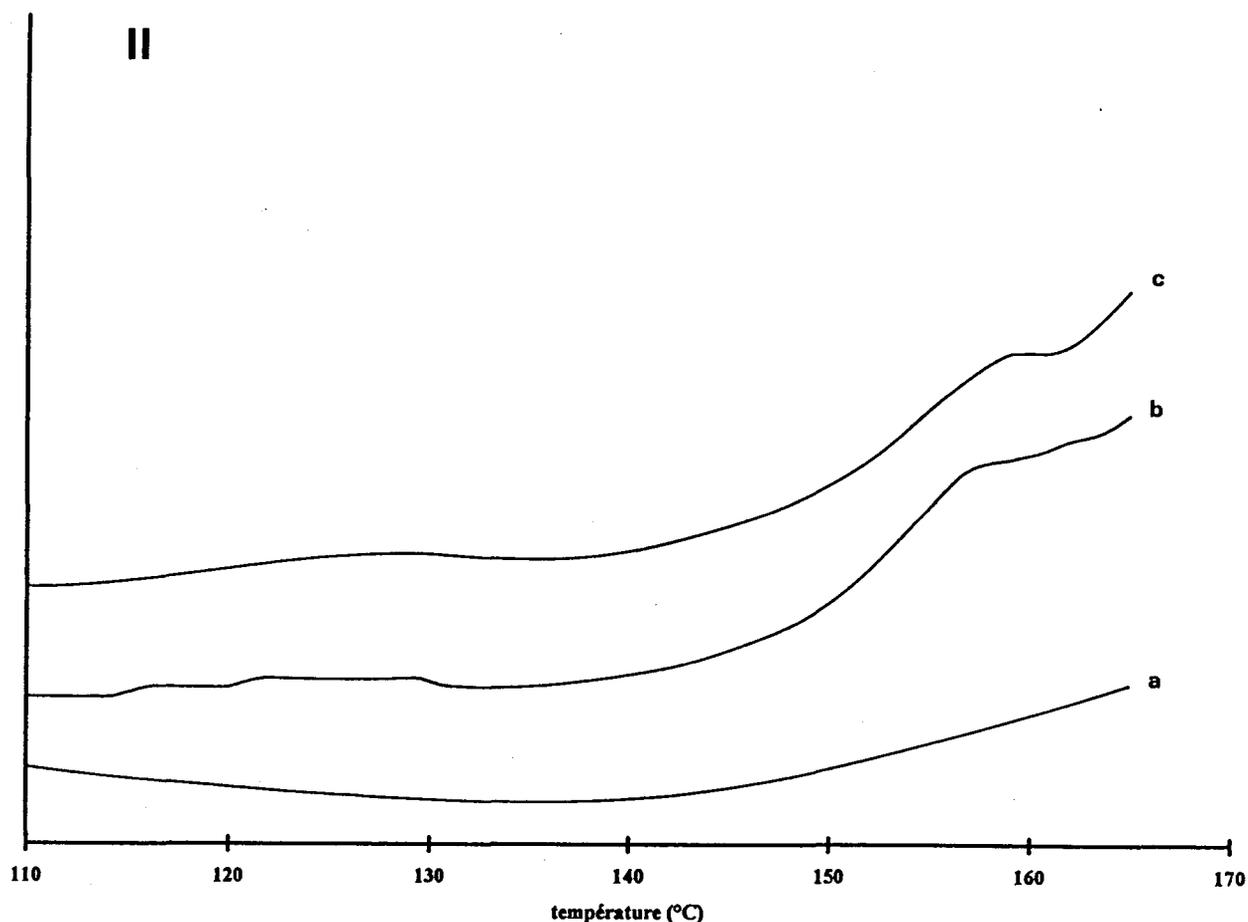


Figure 4. 18. : thermogrammes des supports et du polymère, I. : P<sub>4</sub>VP, II. PEI  
a) support, b) 3mg de polymère, c) mélange silice/polymère à 14% en poids de polymère

Les thermogrammes des deux supports Nu100-50/P<sub>4</sub>VPA5% et Nu100-30/PEI1M5% (I et II, courbes a) ne présentent aucune transition vitreuse.

Nous avons constaté avec les supports à base de PEI que la T<sub>v</sub> n'est pas décalée vers de plus hautes températures, en enregistrant le spectre de -50 à +20°C.

Afin de vérifier si le calorimètre détecte la T<sub>g</sub> d'une faible quantité de polymère, nous avons enregistré les thermogrammes de 3mg de P<sub>4</sub>VP et de PEI (I et II, courbes b).

Le saut de capacité, faible, apparaît.

D'autre part, afin de voir si la silice ne masque pas le signal d'une si faible quantité de polymère, nous avons réalisé des mélanges silice Nu100-50 / P<sub>4</sub>VPA ou PEI1M à 14% en poids de polymère (I et II, courbes c) . Les T<sub>v</sub>, très faibles, apparaissent. Elles ne sont pas masquées par la silice. Ce phénomène est plus visible pour la PEI, mais la T<sub>v</sub> est légèrement décalée vers des températures un peu plus élevées.

### **5. 2. 3. Conclusion**

Au cours de la transition vitreuse, les mouvements de petite amplitude (vibrations des atomes) cèdent la place à des mouvements moléculaires sur une plus grande échelle. Environ 50 unités monomères de la chaîne sont impliqués dans le mouvement des segments à la transition vitreuse.

Pour que ce mouvement puisse avoir lieu, l'espace entre les atomes (soit le volume libre) doit augmenter.

Les études précédentes ont mis en évidence deux populations de polymère : “physisorbé” et “chimisorbé”. Les liaisons “chimiques” (liaisons hydrogène, interactions spécifiques) empêchent le mouvement des segments.

Les boucles et les queues ne sont donc pas suffisamment longues pour donner naissance à un saut de capacité calorifique caractéristique d'une transition vitreuse, et/ou la quantité de polymère sous forme de multicouches n'est pas suffisante.

Même dans le cas des enrobages de PEI où les interactions entre silice et polymère sont moins fortes, la  $T_g$  n'apparaît pas.

L'analyse en AED confirme l'étude en Raman dans le sens où elle a permis de mettre en évidence une forte interaction entre la PEI, la P<sub>4</sub>VP et la surface de la silice. Cette interaction doit se produire au niveau des trains de taille suffisamment importante par rapport aux boucles et queues.

## **6. Conclusion**

Cette étude de l'adsorption des polyamines P<sub>4</sub>VP et PEI sur silice a débuté par une étude des silices vierges. Ensuite, connaissant bien les silices, nous avons caractérisé les supports.

### ***Silices vierges***

La *spectroscopie IR* a mis en évidence les vibrations caractéristiques de la silice amorphe pour nos billes, malgré la gêne occasionnée par l'eau physisorbée.

La *micro-spectroscopie Raman* a complété cette étude. Elle a montré que l'eau physisorbée empêche l'émergence d'une des bandes caractéristiques de la silice amorphe (défaut D<sub>2</sub>), caractéristique du réseau tétraédrique.

Puis elle a révélé que les billes transparentes les plus compactes, soit les Nu100 et quelques Nu1000 présentent davantage de silanols en surface que les Nu1000 de structure plus lâche.

15% des Nu1000-50 et 35% des Nu1000-30 sont transparentes. Il faut donc considérer la valeur du nombre de silanols par nm<sup>2</sup> comme une valeur moyenne entre les billes Nu1000 avec "beaucoup" et d'autres avec "peu" de silanols de surface, d'où une grande hétérogénéité en surface.

La transformation des silanols en ponts siloxanes est due aux traitements thermiques poussés que subissent les billes au cours des processus de fabrication. Les traitements thermiques entraînent la diminution de la taille des pores, sauf si on remplit les pores d'un liquide à haut point de fusion.

Le traitement thermique est tellement poussé qu'il a entraîné l'apparition de cristallinité dans certaines billes de Nu1000-50 (cristobalite).

### ***Supports à base de P<sub>4</sub>VP et de PEI***

Les isothermes d'adsorption de la P<sub>4</sub>VP et de la PEI révèlent que ces polyamines s'adsorbent bien à la surface de la silice, car les isothermes sont globalement de type haute-affinité.

Cependant, l'hétérogénéité de la surface et de la texture poreuse conditionne l'adsorption de ces deux polyamines sur les billes de silice, notamment dans le cas des Nu1000.

Comme cela a été mis en évidence par *micro-spectroscopie Raman* et *microanalyse X*, ce sont les billes vierges avec les plus petits pores (formées d'un agencement compact de particules élémentaires) qui présentent la plus grande quantité de polymère adsorbé. Ce sont également ces billes qui présentent le plus grand nombre de silanols par nm<sup>2</sup>.

Ainsi, comme pour le nombre de silanols par nm<sup>2</sup>, il faut considérer le paramètre  $\Gamma$  (quantité de polymère adsorbé, en mg par gramme de support) comme une valeur moyenne entre les billes avec "beaucoup" et celles avec (très) "peu" de polymère adsorbé.

De plus on peut imaginer la répartition hétérogène du polymère à la surface d'une bille de Nu1000-50 où cohabitent, à la surface, des zones compactes (petits pores) et des zones éclatées (grands pores).

L'adsorption de la PEI et de la P<sub>4</sub>VP se fait avec deux types de populations de polymère. La *micro-spectroscopie Raman* a mis en évidence :

- Le polymère "chimisorbé" : c'est à dire le polymère directement adsorbé à la surface de la silice (formant les **trains**), grâce à la formation de liaisons de type hydrogène entre les silanols et les atomes d'azote des noyaux pyridine de la P<sub>4</sub>VP et des fonctions amines primaires et secondaires de la PEI.

Conformément à la littérature, les silanols sont les principaux sites d'adsorption. Cependant des interactions spécifiques entre le noyau pyridine et la silice ont également été mises en évidence.

De plus le squelette du polymère joue un rôle non négligeable dans le phénomène d'adsorption car les spectres *Raman* des supports ont mis en évidence des interactions entre les silanols et les carbones aliphatiques, pour la P<sub>4</sub>VP comme pour la PEI.

- Le polymère "physisorbé" : c'est à dire les **boucles** et les **queues** de polymère, qui apparaissent suite à la formation des trains à la surface de la silice, mais aussi la formation de **multicouches**.

Les résultats d'*Analyse Enthalpique Différentielle* semblent montrer que les boucles et queues ne sont pas très longues, et/ou qu'il n'y a pas un grand nombre de multicouches car le polymère "libre" ne donne pas de saut de capacité calorifique caractéristique de la température de transition vitreuse du polymère adsorbé.

Les épaisseurs moyennes de la couche de polymère adsorbé (h) évaluées à partir des résultats d'Analyse Élémentaire sont de 10 à 12Å pour les Nu1000, et de 5 à 8Å pour les Nu100.

Dans le cas des Nu100, pour lesquelles la répartition du polymère sur les billes semble homogène, la valeur de h n'est pas très élevée par rapport à la distance d'une liaison C-C (1,54Å).

Dans le cas des Nu1000, on peut imaginer que sur les billes où il y a beaucoup de polymère adsorbé, l'épaisseur moyenne de la couche est bien supérieure à 12Å. Il y a donc peut-être davantage de multicouches.

La nature du polymère influe également sur le phénomène d'adsorption. La P<sub>4</sub>VP semble mieux ancrée que la PEI à la surface de la silice car elle est moins sensible à la désorption. Ce phénomène est peut-être à relier aux interactions spécifiques supplémentaires entre le noyau et la silice.

De plus la *micro-spectroscopie Raman* a mis en évidence la moins bonne passivation des billes de Nu100 par la PEI que par la P<sub>4</sub>VP : la bande caractéristique des silanols de surface apparaît sur le spectre des Nu100-30/PEI5%. Cette mauvaise passivation peut être gênante pour les applications en chromatographie.

Elle confirme que la PEI s'étale moins bien que la P<sub>4</sub>VP à la surface des billes de silice. Cela est à relier à la structure branchée et en pelote de la PEI.

La PEI a tendance à former des amas (empilement de multicouches) à certains endroits des billes, voire à remplir les pores des billes de façon mécanique.

## **7. Références bibliographiques**

- [1] : J.C. DAY, I.D. ROBB, *Polymer*, **21**, 408 (1980)
- [2] : C. AMIEL, B. SEBILLE, *Journal of Colloid and Interface Science*, **149(2)**, 481 (1992)
- [3] : M. KAWAGUCHI, K. KAMIYA, A. TAKAHASHI, *Polymer Journal*, **14(7)**, 563 (1982)
- [4] : P. MENEZ, *Analyquid*, **5**, 1 (1987)
- [5] : J. BUZON, J.C. ROUSSEL, *Les techniques de l'Ingénieur*, **1**, P2855 (1981)
- [6] : J.L. KOENIG, *Advances in Polymer Science*, **54**, 87 (1983)
- [7] : D.L. WOOD, E.M. RABINOVICH, *Applied Spectroscopy*, **43(2)**, 263 (1989)
- [8] : V.Y. DAVYDOV, L.T. ZHURAVLEV, A.V. KISELEV, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **38**, 1108 (1964)
- [9] : G. VELLERET, *Analisis*, **15(9)**, 12 (1988)
- [10] : M. DELHAYE, *Techniques de l'Ingénieur*, **7**, P2865 (1975)
- [11] : M. DELHAYE, *Techniques de l'Ingénieur*, **7**, P2869 (1981)
- [12] : M. BACQUET, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle N°486, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1990)
- [13] : G.E. WALRAFEN, M.S. HOKMABADI, N.C. HOLMES, W.J. NELLIS, S. HENNING, *The Journal of Chemical Physics*, **82(5)**, 2472 (1985)
- [14] : G.E. WALRAFEN, M.S. HOKMABADI, N.C. HOLMES, *The Journal of Chemical Physics*, **85(2)**, 771 (1986)
- [15] : C.A.M. MULDER, A.A.J.M. DAMEN, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **93**, 387 (1987)
- [16] : A.G. REVESZ, G.E. WALRAFEN, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **54**, 323 (1983)
- [17] : M. HANDKE, W. MOZGAWA, *Vibrational Spectroscopy*, **5**, 75 (1993)
- [18] : R.H. STOLEN, J.T. KRAUSE, D.R. KURKIJAN, *Disc. Faraday Soc.*, **50**, 103 (1970)
- [19] : F.L. GALEENER, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **49**, 53 (1982)
- [20] : B.E. YOLDAS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **51**, 105 (1982)
- [21] : A. BERTOLUZZA, C. FAGNARO, M.A. MORELLI, M. GUGLIELMI, G. SCARINCI, N. MALIAVSKI, *Journal of Raman Spectroscopy*, **19**, 297 (1988)
- [22] : B. HUMBERT, A. BURNEAU, J.P. GALLAS, J.C. LAVALLEY, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **143**, 75 (1992)
- [23] : D.M. KROL, J.G. VAN LIEROP, *Journal of Non-crystalline Solids*, **68**, 163 (1984)

- [24] : R.M. STOLEN, G.E. WALRAFEN, *The Journal of Chemical Physics*, **64**, 2623 (1976)
- [25] : C.A. MURRAY, T.J. GREYTAK, *Physical Review*, **B20**, 3368 (1979)
- [26] : G.E. WALRAFEN, M.S. HOKMABADI, N.C. HOLMES, *The Journal of Chemical Physics*, **85(2)**, 771 (1986)
- [27] : C.C. PERRY, X. LI, D.N. WATERS, *Spectrochimica Acta*, **47A(9/10)**, 1487 (1991)
- [28] : I. IGARASHI, K. TAJIRI, Y. TAI, S. TANEMURA, *Supplement to Zeitschrift für Physics D*, **D26**, S207 (1993)
- [29] : D.J. CHADI, R.B. LAUGHLIN, J.D. JOANNOPOULOS, *The Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces*, Proceedings of the International Topical Conference Yorktown Heights, New Yorks, Ed. Sokrates (Pergamon) , 55 (1978)
- [30] : J.B. BATES, *The Journal of Chemical Physics*, **57(9)**, 4042 (1972)
- [31] : E.I. KAMITSOS, A.P. PATSIS, G. KORDAS, *Physical Review B*, **48(17)**, 12499 (1993)
- [32] : R.K. ILER, *The chemistry of silica*, Ed. Wiley Interscience, New Yorks (1979)
- [33] : A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M.A. MORELLI, V. GOTTARDI, M. GUGLIELMI, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **82**, 127 (1986)
- [34] : A. NEPPEL, I.S. BUTLER, *Spectrochimica Acta*, **40A**, 1095 (1984)
- [35] : S.F. SIMPSON, J.M. HARRIS, *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 4649 (1990)
- [36] : L.NIKIEL, T.W.ZERDA, *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 4063 (1991)
- [37] : P.J. HENDRA, I.D.M. TURNER, E.J. LOADEN, M. STACEY, *Journal of Physical Chemistry*, **78**, 300 (1974)
- [38] : P.J. HENDRA, C. PASSINGHAM, G.M. WARRES, R. BURCH, D.J. RAWLENCE, *Chemical Physics Letter*, **164**, 178 (1989)
- [39] : N.B. COLTHUP, L.H. DALY, S.E. WIBBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Ed. Academic Press, New York (1975)
- [40] : J.L. KOENIG, *Spectroscopy of Polymers*, Ed. The American Chemical Society, Washington (1992)
- [41] : F.C. DOLLISH, W.G. FATELEY, F.F. BERTLEY, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Ed. J. Wiley Interscience, New York (1974)
- [42] : F. MAURICE, *Techniques de l'Ingénieur*, **1**, P885 (1988)
- [43] : J.P. EBERHART, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux* (Chap15 p341) Ed. Dunod, Paris (1989)
- [44] : M.P. STEVENS, *Polymer Chemistry, an introduction*, (Chap3 p70) Ed. Oxford University Press, Oxford (1990)

## Conclusion

L'objectif de cette première partie était de caractériser l'adsorption de deux polyamines : la PEI et la P<sub>4</sub>VP sur des billes de silice poreuse utilisées en chromatographie liquide, de mettre en évidence leur répartition à la surface des billes, ainsi que d'étudier de façon approfondie l'interface silice/polyamine.

Nous avons tout d'abord étudié les **billes de silice vierges**. Nous avons mis en évidence des différences entre les caractéristiques commerciales (du fournisseur) et les caractéristiques expérimentales (mesurées par nos soins) :

- Les surfaces spécifiques expérimentales varient en fonction de la granulométrie, contrairement aux surfaces spécifiques commerciales.
- Les courbes de répartition des pores des différentes silices montrent l'hétérogénéité de la distribution des pores, quelle que soit la porosité.
- Les rayons poreux ainsi que les diamètres moyens des billes sont globalement inférieurs à ceux du fournisseur.

L'hétérogénéité de la structure poreuse a été confirmée par l'étude microscopique de nos billes. Les billes présentent une structure poreuse corpusculaire : elles sont constituées d'un arrangement plus ou moins compact de fibrilles (particules élémentaires) .

Cette structure, caractéristique d'un processus de fabrication sol-gel, n'est pas homogène d'une bille à une autre pour un même lot de billes (et sur une même bille) . On remarque des agencements plus ou moins compacts de particules élémentaires, soit des petits ou des grands pores.

Nous avons relié ce phénomène à une mauvaise maîtrise probable du processus de fabrication, notamment au niveau des traitements thermiques finaux (qui ont même entraîné la formation de cristobalite pour certaines billes de Nu1000-50) .

On note également la présence de grosses fissures sur les billes, souvent au niveau du trou central.

**L'enrobage des billes par des polyamines** est une technique simple et reproductible pour préparer des phases stationnaires de CLHP.

Mais l'hétérogénéité de la texture poreuse des billes (notamment les Nu1000) entraîne une hétérogénéité de la répartition du polymère à la surface des billes. Dans le cas des Nu1000, il y a des billes avec "beaucoup" de polymère adsorbé, et d'autres avec (très) "peu" de polymère.

Le paramètre  $\Gamma$  (quantité de polymère adsorbé en mg par gramme de support) n'est donc pas très représentatif, de même que l'épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé (h) .

De plus les études microscopiques ont révélé que l'enrobage abîme les billes, notamment celles de plus grande porosité (et de plus grande taille) , déjà fragilisées par la présence d'un trou central.

Cependant, les deux polyamines choisies : la **poly(éthylènimine)** et la **poly(4-vinylpyridine)**, s'adsorbent bien à la surface des billes de silice. Les liaisons formées sont fortes. Conformément à la littérature, les silanols sont les principaux sites d'adsorption.

Un dosage chimique a mis en évidence le plus grand nombre de silanols à la surface des Nu100 vierges (par rapport aux Nu1000). Mais il est apparu qu'il y a des billes de Nu1000 avec plus ou moins de silanols en surface. Les billes transparentes, de plus faible porosité, sont celles qui présentent le plus de silanols en surface.

Nous avons mis en évidence deux types de populations de polymère en surface des billes, que ce soit pour la PEI que pour la P<sub>4</sub>VP :

- Le polymère "chimisorbé" : c'est à dire le polymère adsorbé sous forme de trains à la surface de la silice.

Il existe également des interactions spécifiques entre la silice et le noyau pyridine de la P<sub>4</sub>VP. De plus le squelette du polymère intervient dans le phénomène d'adsorption.

- Le polymère "physisorbé" : c'est à dire le polymère sous forme de boucles et de queues, suite à la formation des trains, mais également sous forme de multicouches.

Cependant il semble que les boucles et les queues ne soient pas très longues, et qu'il n'y ait pas un grand empilement de multicouches à la surface des billes.

La nature du polymère joue également un rôle dans l'adsorption. En effet, la PEI, dont nous avons mis en évidence la structure branchée, ne recouvre pas de façon uniforme la surface des billes de silice (tous les silanols ne sont pas passivés). La structure en pelote de la PEI l'empêche de bien s'étaler. On peut imaginer qu'elle forme des amas (localisés) à la surface des billes.

De plus la PEI a tendance à remplir les pores des billes de façon mécanique, alors que la P<sub>4</sub>VP s'étale mieux.

Ainsi, la répartition plus homogène de la P<sub>4</sub>VP à la surface de la silice explique peut-être son meilleur ancrage. Elle s'adsorbe en plus grande quantité et elle est moins sensible à la désorption.

## **2<sup>ème</sup> Partie**

# **Application des supports silice / polyamine au traitement des eaux : Etude préliminaire**

## Introduction

L'eau est la substance minérale la plus répandue à la surface de la terre. Elle constitue l'hydrosphère. Son volume est estimé à 1370 millions de km<sup>3</sup>.

L'eau est synonyme de vie biologique car c'est le constituant principal de la matière vivante, mais c'est aussi un élément majeur du monde minéral et biologique : elle est le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine.

Tout cela implique la nécessité de protéger l'eau. Il faut la traiter, que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages spécifiques industriels, ou pour limiter les rejets de pollution dans le milieu naturel.

C'est dans cette optique que se développe le nouvel axe de recherche "Traitement des Eaux".

Nos supports silice/polyamine présentent quelques atouts pour être utilisés comme adsorbants en dépollution des eaux :

- Les billes de silice présentent une assez bonne résistance mécanique et sont disponibles sous différentes granulométries et porosités.
- Les polyamines étudiées : la poly(éthylènimine) et la poly(4-vinylpyridine) sont des polybases présentant entre autres des affinités pour certains métaux. Le caractère aromatique de la P<sub>4</sub>VP peut être intéressant en vue de l'élimination de polluants organiques, et plus précisément les phénols et leurs dérivés.
- L'enrobage des silices est une technique simple et reproductible.
- Les supports à base de PEI sont non toxiques, ce qui est important pour le traitement des eaux à usage domestique.

Notre but, dans cette deuxième partie "**Application des supports silice / polyamine au traitement des eaux : Etude préliminaire**" est donc d'appliquer nos supports à la dépollution de l'eau, soit d'évaluer leurs capacités à éliminer certains polluants de l'eau.

La première partie de ce travail nous a donné une connaissance approfondie de la structure poreuse de nos supports, ainsi que de l'interface silice/polyamine.

Ceci va nous permettre d'expliquer les résultats obtenus en dépollution et d'optimiser l'efficacité de nos supports.

La 2<sup>ème</sup> Partie est découpée en deux chapitres :

- Le **Chapitre 1** est une brève *étude bibliographique* concernant le *traitement des eaux*. La littérature concernant les procédés classiques de traitement des eaux et les nombreux travaux de recherche sur ce sujet est si vaste que nous nous sommes limités aux points qui nous paraissent les plus importants pour cette étude.

Nous décrivons donc rapidement les différents types d'eaux à traiter ainsi que les principaux adsorbants utilisés en dépollution. Nous présentons également les polluants que nous avons choisi d'éliminer : le *plomb*, le *mercure* et le *pentachlorophénol*.

- Le **Chapitre 2** présente les résultats obtenus à partir de nos supports appliqués à l'élimination de ces trois polluants. Il ne s'agit que d'une étude préliminaire. Nous n'avons pas cherché à caractériser les mécanismes d'adsorption mis en jeu lors de l'adsorption, mais simplement à tester nos supports dans des conditions très simples, bien éloignées des pollutions réelles.

Nous nous sommes limités à la réalisation des cinétiques d'adsorption (plomb, mercure et PCP) et des isothermes d'adsorption (plomb et mercure) .

**2<sup>ème</sup> Partie : Application des supports silice / polyamine  
au traitement des eaux :  
Etude préliminaire**

---

**Chapitre 1**

**Etude bibliographique du traitement des eaux**

# Chapitre 1 : Etude bibliographique du traitement des eaux

## 1. Brève étude de l'eau

### 1. 1. Le cycle de l'eau

L'eau suit un cycle dans la nature, schématisé par la figure 1. 1. : évaporation et condensation, précipitation, ruissellement, infiltration, écoulement vers les océans [1]. Toutes ces étapes entraînent la présence de substances variées dans l'eau.

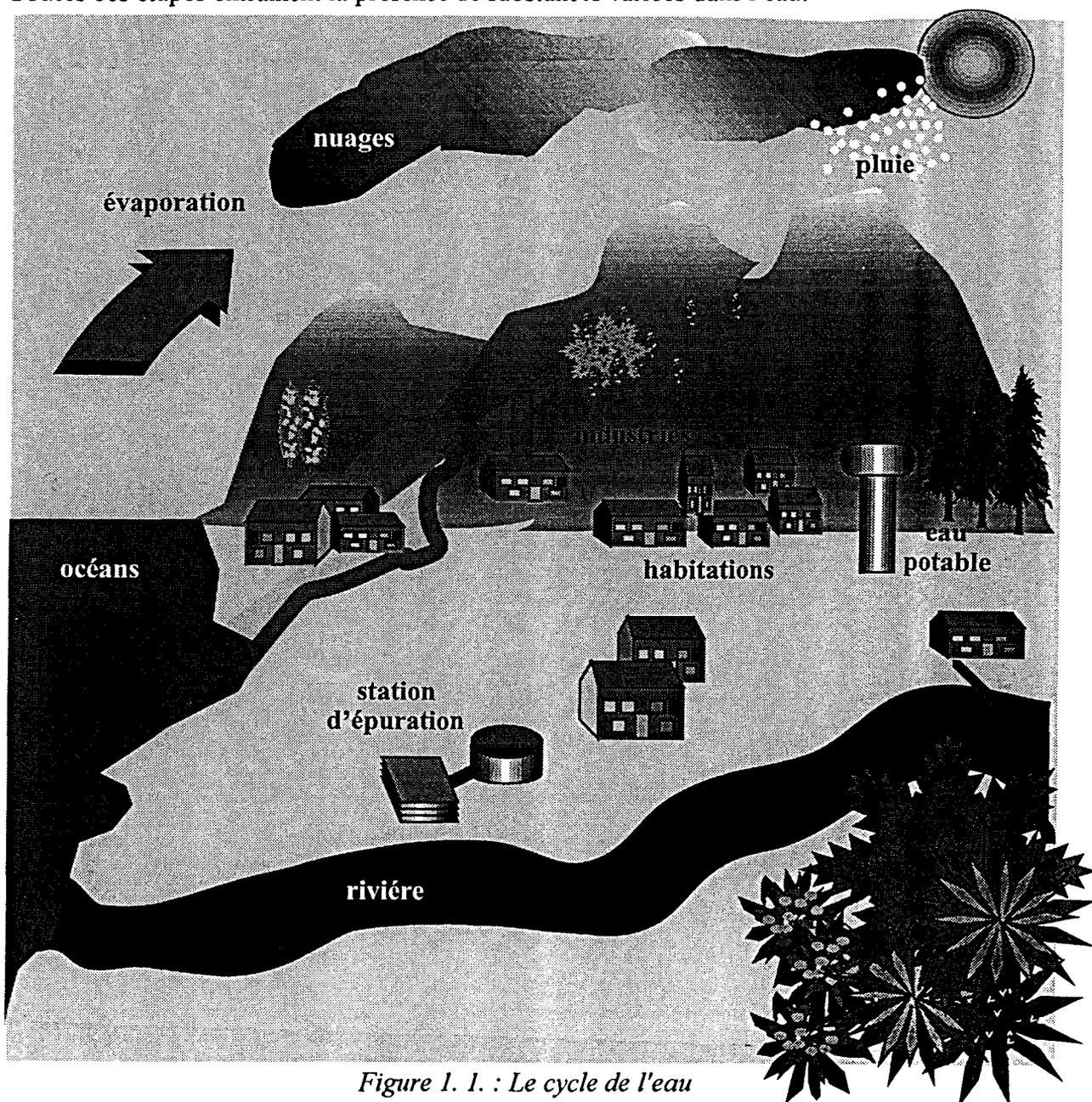


Figure 1. 1. : Le cycle de l'eau

### **1. 1. 1. Origine des substances présentes dans l'eau**

Une des principales propriétés de l'eau à l'état liquide est son pouvoir solvant élevé vis à vis des éléments minéraux, organiques et des gaz.

Après évaporation à la surface des océans, l'eau (sous forme de vapeur) est d'une très grande pureté chimique. En se condensant dans les couches froides de l'atmosphère, l'eau retrouve sa forme liquide et son pouvoir solvant, en particulier vis à vis des gaz atmosphériques (azote, oxygène, dioxyde de carbone et gaz rares) .

En traversant les couches basses de l'atmosphère, l'eau de pluie se charge des impuretés de l'air : poussières, gaz de combustion des foyers domestiques et industriels, rejets industriels ...

Lorsque l'eau ruisselle à la surface du sol, elle se charge de débris solides variés (roches, végétaux, animaux) puis dissout les substances solubles de la surface (produits de décomposition des végétaux, déjections animales, certains minéraux très solubles, mais aussi rejets de l'activité humaine, urbaine, industrielle et agricole) .

Lorsque l'eau s'infiltré dans le sol, son pouvoir solvant s'exerce pleinement sur les roches avec lesquelles elle est en contact.

Ainsi, suivant leurs origines, les eaux puisées dans le milieu naturel auront des compositions variées, souvent variables dans le temps : matières solides, dissoutes, organiques, inertes, organismes vivants, sels minéraux, gaz ...

Ces constituants peuvent être essentiels à la vie et au monde minéral et biologique. D'autres sont responsables de la pollution de l'eau.

On peut classer schématiquement les constituants de la pollution de l'eau en fonction de leur état (matière en suspension ou en solution) , de leur **nature** (matière organique ou minérale) , et de leur **réaction face aux organismes vivants** (matière biodégradable, inerte ou toxique) .

### **1. 1. 2. Les différents types d'eaux à traiter**

Les eaux à traiter se classent dans différentes catégories [2] :

#### ***Les eaux naturelles***

Ce sont les eaux souterraines (infiltrations, nappes) , les eaux de surface retenues en écoulement (barrages, lacs, rivières) et les eaux de mer.

#### ***Les eaux de consommation***

C'est l'eau qui arrive au robinet. Les principales ressources des eaux de consommation sont les eaux naturelles.

Les impuretés sont essentiellement de type minéral : les principales impuretés affectant la santé de l'homme sont les métaux (chrome, cadmium, plomb, mercure, sélénium, arsenic) [3] .  
Les nitrates, les fibres d'amiante, le fluor sont également néfastes.

Les impuretés organiques sont dues à certains pesticides et produits phytosanitaires, mutagènes ou cancérigènes qui peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire : les phénols et leurs dérivés, les hydrocarbures, les détergents [4] ...

Les eaux de consommation sont traitées en fonction des normes en vigueur dans le pays considéré. L'Organisation Mondiale de la Santé établit des recommandations qui doivent être adaptées dans chaque pays.

### ***Les eaux industrielles***

Ce sont principalement les eaux de fabrication, de circuit de refroidissement, de chaudière.

Les qualités nécessaires pour ces eaux sont variées et correspondent à des emplois de valeur ajoutée inégale. Ainsi la taille et la situation des grandes usines les conduisent à utiliser des sources peu coûteuses comme l'eau de mer.

L'importance croissante des besoins justifie généralement le recyclage de ces eaux.

### ***Les effluents urbains***

Ils sont constitués :

- des eaux résiduaires ou eaux usées : leur origine est principalement domestique. Mais la part des eaux d'origine industrielle augmente avec la taille de l'agglomération ;
- des eaux pluviales.

Ces effluents sont traités avant rejet afin de protéger le milieu naturel. Progressivement la réglementation a diversifié les niveaux de rejets possibles pour les adapter à des objectifs de qualité fixés par les autorités responsables de la gestion des ressources en eaux.

La réutilisation de ces effluents se fait au niveau agricole, industriel, domestique et municipal.

### ***Les effluents industriels***

Alors que les effluents urbains présentent des caractéristiques peu variables, l'extrême diversité des rejets industriels nécessite une investigation propre à chaque type d'industrie et souvent le recours à des procédés spécifiques.

Quatre catégories de rejets sont distinguées dans l'industrie :

- effluents généraux de fabrication ;
- effluents particuliers ;
- effluents de services généraux ;
- rejets occasionnels.

## **1. 2. Les principaux traitements des eaux**

Face à la complexité des différents substances présentes dans les eaux, le traitement des eaux n'est jamais un traitement unique. Il comporte une chaîne logique de procédés permettant d'éliminer successivement les polluants, chaque procédé d'épuration étant approprié à un type de pollution.

Dans des ouvrages spécialisés, des spécialistes du traitement des eaux énumèrent tous les traitements utilisés [5] . Ci-dessous nous citons simplement quelques traitements usuels.

### **1. 2. 1. L'élimination des substances non dissoutes**

Les substances non dissoutes, telles que les matières en suspension et les matières colloïdales sont éliminées par des traitements physiques.

Les procédés de coagulation et de floculation facilitent leur élimination : ces procédés consistent à ajouter à l'eau des réactifs capables d'agglomérer les plus fines particules en particules plus grosses et plus denses.

L'élimination est alors réalisée par décantation (accélérée ou non par centrifugation) , flottation, filtration ...

### **1. 2. 2. L'élimination des substances dissoutes**

Les substances dissoutes (de taille inférieure au nanomètre) telles que les ions, gaz, matières organiques sont généralement éliminées par des traitements chimiques, traitements spécifiques précédés ou non de coagulation-floculation, voire d'une séparation solide-liquide.

La méthode des précipitations chimiques est souvent utilisée : les précipitations les plus courantes en traitement des eaux sont celles du carbonate de calcium et des hydroxydes métalliques, obtenues après ajout d'un réactif spécifique.

Les méthodes d'adsorption (sur charbon actif) - détaillées dans le paragraphe suivant - , les résines d'échanges d'ions, les membranes d'osmose inverse ... sont également utilisées pour éliminer les substances dissoutes.

Il faut signaler que de nombreuses substances dissoutes se fixent sur les particules en suspension dans l'eau. Elles sont donc éliminées en même temps que ces particules.

Un autre constituant de la pollution est la matière organique biodégradable, souvent éliminée par voie biologique [6] .

## **2. L'adsorption comme traitement des eaux**

### **2. 1. Principe et évaluation de la capacité d'adsorption**

#### **2. 1. 1. Principe**

L'adsorption, en traitement des eaux, définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques ... constituant les impuretés de l'eau à traiter) d'une manière plus ou moins réversible. Cette adsorption peut être physique, chimique voire spécifique.

Les adsorbants utilisés en traitement des eaux se présentent sous forme de poudre ou de particules poreuses.

Ils peuvent être utilisés dans des réacteurs : l'eau à traiter est alors directement en contact avec l'adsorbant. Cette technique est surtout utilisée avec les adsorbants en poudre.

Mais en général ils sont employés dans des lits ou des colonnes, traversés par les eaux à traiter. Ces méthodes, utilisant des adsorbants granulaires, permettent une meilleure adsorption des impuretés car la concentration de la substance à éliminer en contact avec une couche donnée d'adsorbant diminue progressivement.

Leur régénération est souvent possible grâce à des traitements et des solvants appropriés, entraînant la désorption des substances adsorbées.

#### **2. 1. 2. Caractéristiques des adsorbants**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant, définie comme étant la masse de substance adsorbée (adsorbat) par unité de poids d'adsorbant, dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé [7] :

- **La surface spécifique** : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500m<sup>2</sup>/g, caractéristique d'une très forte microporosité.
- **La nature physico-chimique de la surface** : la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs ... va conditionner la nature des liaisons adsorbant/adsorbat.
- **La taille et la forme des particules** : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant.
- **La densité des particules** : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.
- **La dureté et la résistance des particules** : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

Les caractéristiques de l'adsorbat conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire ...

La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes ... sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption.

### **2. 1. 3. Cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption : évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat est gouvernée par deux étapes :

- Le transport de la substance dissoute (molécule) vers la particule d'adsorbant (par agitation, turbulence ...).
- La migration jusqu'au site d'adsorption, par diffusion intragranulaire.

La seconde étape est la plus lente, et ne peut pas être accélérée. La mise à l'équilibre peut parfois atteindre plusieurs heures.

### **2. 1. 4. Evaluation de la capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption pour un système donné : adsorbant/adsorbat/solvant (eau dans notre cas) est décrite par l'**isotherme d'adsorption** (à une température fixée) [7] .

L'isotherme d'adsorption exprime la quantité de substance adsorbée par unité de poids d'adsorbant ( $q_e$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre de cette substance ( $C_e$ ) .

De façon générale,  $q_e$  augmente avec la concentration. Elle peut atteindre un plateau. Dans ce cas la valeur de  $q_e$  atteinte à ce plateau correspond à la capacité d'adsorption à saturation de l'adsorbant ( $Q_0$ ) . Si la courbe ne présente pas de plateau, on évalue la capacité d'adsorption pour une concentration initiale donnée.

Les isothermes d'adsorption expérimentaux jouent un rôle important dans la conception de nouveaux systèmes d'adsorption en traitement des eaux.

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes : les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont les plus employés.

Il faut garder à l'esprit qu'aucune modélisation ne permet de couvrir l'ensemble des isothermes d'adsorption, et encore moins d'expliquer les mécanismes d'adsorption.

Les différents modèles permettent surtout de comparer des systèmes entre eux.

## *Isotherme de Langmuir*

Ce modèle, développé à l'origine pour l'adsorption de gaz sur des surfaces solides (1918) , est basé sur les hypothèses suivantes [8] :

- L'énergie d'adsorption est constante, et indépendante du recouvrement de la surface.
- L'adsorption se fait sur des sites localisés, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Le maximum d'adsorption intervient quand la surface est recouverte d'une monocouche de molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir s'écrit sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{Q_{OL} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

- $q_e$  : quantité de substance adsorbée par unité de poids d'adsorbant (mg/g)  
 $C_e$  : concentration à l'équilibre de cette substance (ppm ou  $\mu\text{g/ml}$ )  
 $Q_{OL}$  : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées) , (mg/g)  
 $b$  : coefficient d'adsorption (ml/ $\mu\text{g}$ )

$K_L = Q_{OL} \cdot b$  : constante d'équilibre de Langmuir (ml/mg) , reliée à l'enthalpie d'adsorption

La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'expression (2) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{OL} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{OL}} \quad (2)$$

La modélisation d'un isotherme d'adsorption par Langmuir est illustrée dans la figure 1. 2. .

Quand on trace  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$ , on obtient l'allure de la **courbe b** de la figure 1. 2. ,

dont on déduit :

- $Q_{OL}$  à partir de la pente,
- la constante  $b$  à partir de l'ordonnée à l'origine.

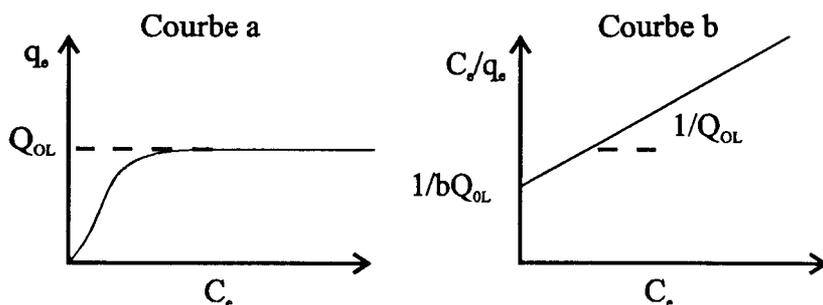


Figure 1. 2. : isotherme d'adsorption, modèle de Langmuir  
 a) courbe expérimentale, b) modélisation

### *Isotherme de Freundlich*

Ce modèle a été développé en 1926. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

$q_e$  : quantité de substance adsorbée par unité de poids d'adsorbant (mg/g)  
 $C_e$  : concentration à l'équilibre de cette substance (ppm ou  $\mu\text{g/ml}$ )  
 $K_F$  : constante de Freundlich, caractéristique de la capacité d'adsorption

relative  $\left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \right)^n \right)$

$\frac{1}{n}$  : constante indiquant l'intensité de la réaction

La linéarisation de l'équation (3) conduit à l'expression (4) :

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \cdot \text{Log}C_e \quad (4)$$

La modélisation d'un isotherme d'adsorption par Freundlich est illustrée dans la figure 1. 3..

Quand on trace  $\text{Log}q_e$  en fonction de  $\text{Log}C_e$ , on obtient l'allure de la **courbe b** de la figure 1. 3., dont on déduit :

- la constante  $\frac{1}{n}$  à partir de la pente, avec :

\*  $\frac{1}{n} < 1$  : adsorption faible

\*  $\frac{1}{n} > 1$  : adsorption forte

-  $K_F$  à partir de l'ordonnée à l'origine.

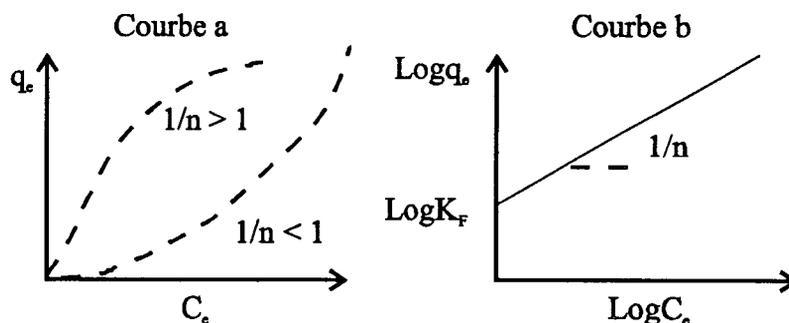


Figure 1. 3. : isotherme d'adsorption, modèle de Freundlich  
 a) courbe expérimentale, b) modélisation

## **2. 2. Les principaux adsorbants**

### **2. 2. 1. Le charbon actif**

Le charbon actif est l'adsorbant le plus connu et le plus utilisé en traitement des eaux. Il est obtenu par traitement spécial de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé) [1].

Disponible sous forme de poudre (taille des particules : 0,045mm) ou de grains (taille des grains : 0,5-4mm), il présente une structure microporeuse et donc une grande surface spécifique : de 500 à 1000m<sup>2</sup>/g (soit un volume poreux de 0,5 à 1,5ml/g). Il contient des pores de rayon moyen variant de quelques Å à quelques centaines d'Å. Sa densité apparente est faible : 0,5g/ml. Sa surface est recouverte de groupes fonctionnels (avec O et H).

Résultant de forces d'attraction et de forces électrostatiques, le pouvoir adsorbant du charbon actif s'exerce vis-à-vis des gaz dissous tels que l'hydrogène sulfuré, et de certaines molécules (métaux lourds à l'état de traces, matières organiques peu polaires ...).

Le charbon actif *en poudre* est essentiellement utilisé dans les filières de production d'eau potable à partir d'eaux de surface.

Le charbon actif *en grains* est utilisé aussi bien pour la production d'eau potable que dans le traitement des eaux usées. En tant que matériau granuleux, il est susceptible de jouer le rôle de milieu filtrant vis-à-vis de matières solides éventuellement présentes dans l'eau à traiter (prétraitement).

La régénération du charbon actif est possible, par passage d'un solvant adapté aux substances adsorbées ou par traitement à la vapeur. Mais c'est une opération complexe, nécessitant des équipements coûteux, utilisée seulement quand les installations sont importantes.

Le charbon actif, en plus de son pouvoir adsorbant, présente un pouvoir catalyseur lié à la présence de radicaux libres à sa surface. Ce pouvoir est utilisé en traitement des eaux pour catalyser les réactions du chlore et des chloramines, et de décomposition de l'ozone.

Comme tout milieu microporeux et comme adsorbant de matières organiques, le charbon actif constitue un excellent support de développement microbologique. Il faut donc prendre certaines précautions pour éviter les proliférations bactériennes.

### **2. 2. 2. Les adsorbants minéraux**

Les adsorbants minéraux sont essentiellement les alumines, les zéolites [9] et autres oxydes métalliques.

Ces solides poreux présentent souvent des surfaces spécifiques moins importantes que le charbon actif (de 300 à 400m<sup>2</sup>/g), mais ils adsorbent de façon plus sélective.

Leur capacité d'adsorption dépend étroitement de leur mésoporosité et du pH de l'eau à traiter. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides tels que les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates, des nitrates ...

La bauxite est utilisée pour éliminer la paraffine, l'alumine déshydraté à 500°C fixe les détergents. L'argile est également un bon adsorbant, utilisé en agriculture.

### **2. 2. 3. Les adsorbants organiques**

Ce sont des résines macromoléculaires qui se présentent sous forme de billes ou de granulés poreux.

Leur matrice est généralement constituée d'un réseau hydrocarboné insoluble, de nature aromatique (par exemple le phénol-formaldéhyde condensé ou styrène-divinylbenzène) ou de nature aliphatique (par exemple l'acide polyacrylique) .

La distribution de la taille des pores est contrôlée par le processus de fabrication (degré de réticulation de la résine, introduction d'un agent porogène) . Leur surface spécifique est comprise entre 300 et 750m<sup>2</sup>/g.

La capacité d'adsorption de ces résines est très médiocre par rapport à celles des charbons actifs. Par contre elles ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (faible énergie de liaison) .

Le greffage de ligands spécifiques sur ces résines permet de les transformer en résines chélatantes ou d'échanges d'ions [10, 11] .

Ces résines sont utilisées pour l'élimination des métaux lourds, car elles présentent une grande sélectivité, une grande capacité d'adsorption pour les métaux considérés, des cinétiques d'adsorption rapides et également une bonne résistance mécanique des particules [12, 13] .

### 3. Les métaux lourds et les substances organiques dissous dans les eaux

Nous avons choisi comme polluants à éliminer de l'eau deux métaux lourds très toxiques : le mercure et le plomb, très répandu dans la région Nord-Pas-de-Calais.

Nous avons également étudié un autre polluant néfaste pour l'homme : le pentachlorophénol, qui appartient à la grande famille des polluants organiques que sont les phénols.

#### 3. 1. Le plomb

##### 3. 1. 1. Origine

Le **plomb**, élément lourd, est un constituant naturel majeur, largement répandu sur la croûte terrestre, à des teneurs de l'ordre de 13ppm [14].

Le minerai le plus important du plomb est la galène (PbS). Parmi les autres minerais, l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>), la cérussite (PbCO<sub>3</sub>) et la pyromorphite (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl) sont les plus courants.

Les plus grands producteurs de plomb sont les Etats-Unis, l'ex-URSS, l'Australie et le Canada.

Dans les eaux naturelles, le plomb se trouve à l'état de traces. Il revêt différentes formes : Pb<sup>2+</sup>, PbCl<sup>+</sup>, PbCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, PbOH<sup>+</sup>, PbCO<sub>3</sub>, PbS<sub>(s)</sub>, Pb(OH)<sub>2(s)</sub>, PbO<sub>2</sub> [15].

On trouve du plomb dans l'eau de mer à des teneurs de l'ordre de 3.10<sup>-5</sup>ppm, mais dans les zones côtières les eaux situées en surface peuvent en renfermer 10 fois plus.

La quantité de plomb introduite dans les océans à partir des cours d'eau a été estimée à environ 17000 tonnes/an.

Les **eaux de pluie** peuvent présenter des teneurs plus importantes (5.10<sup>-3</sup>ppm)

Généralement les **eaux de surface** non contaminées contiennent jusqu'à 1.10<sup>-2</sup>ppm de plomb.

La pollution des eaux de surface par le plomb à partir de la circulation routière peut avoir un caractère significatif. On peut en effet trouver des teneurs de 1.10<sup>-1</sup> à 2.10<sup>-1</sup>ppm aux abords d'une autoroute, avec des dépôts de plomb allant de 100 à 1000µg/m<sup>2</sup> par jour.

L'emploi de plomb dans les carburants comme antidétonant (mais également dans la fusion de minerais, dans l'utilisation de combustion fossile ...) entraîne la formation d'aérosols plombifères qui constituent actuellement la principale source de plomb dans l'hydrosphère.

La majorité du plomb véhiculé par les eaux de surface se retrouve dans les sédiments.

Des concentrations en plomb plus élevées (sous forme dissoute ou fixé sur des particules en suspension) sont à relier à des causes externes de pollution.

Les modes de pollution par le plomb sont également très nombreux du fait de sa grande utilisation dans l'industrie : industrie des traitements de surface, de galvanoplastie ...

Les tuyauteries contenant du plomb sont aussi des causes de pollution des eaux. Le passage d'eaux agressives, peu minéralisées et légèrement acides ne forme pas de revêtement protecteur (par dépôt de sulfates et de carbonates, dans le cas des eaux minéralisées) mais entraîne le métal.

### 3. 1. 2. Propriétés

Le plomb, à l'état métallique, est très dense et très malléable à froid. On trouve dans la nature de nombreux isotopes du plomb.

Il se dissout dans de nombreux acides et il est facilement attaqué par les halogènes [16] .

De part sa structure électronique :  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ , il présente un **état tétravalent Pb(IV)** et un **état divalent Pb(II)** [17] .

#### *Etat tétravalent*

Les composés les plus importants du plomb tétravalent sont  $\text{PbMe}_4$  et  $\text{PbEt}_4$  (Me, Et : groupement méthyle, éthyle) .

Ce sont ces composés qui sont utilisés comme agents antidétonnants dans les combustibles. Mais, très polluants, ils tendent de plus en plus à être remplacés par le méthanol, le diméthyl carbonate ("carburant vert") ...

#### *Etat divalent*

Les principaux composés du plomb divalent sont les suivants :

- *Les composés halogénés* :  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  (sels partiellement solubles dans l'eau) .
- *Les oxydes et hydroxydes* :  $\text{PbO}_2$ , qui se décompose en  $\text{PbO}$  quand il est chauffé à haute température.
- *Les dérivés d'oxo-acides* : fortement utilisés comme agents oxydants en chimie organique.

$\text{PbSO}_4$  est un sel insoluble dans l'eau. Les sels  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , très solubles dans l'eau, donnent les ions hydratés suivants :  $\text{PbNO}_3^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CMe})^+$ .

### 3. 1. 3. Toxicité et normes en vigueur

#### *Toxicité*

L'action toxique du plomb était déjà bien connue des Romains. En effet, depuis l'Antiquité le plomb est largement utilisé dans les poteries vernissées et dans la fabrication des tuyauteries de distribution d'eau, d'où de nombreuses intoxications d'origine hydrique comme le saturnisme.

Toutefois l'intoxication chronique, de loin la plus fréquente, a essentiellement une origine professionnelle, l'intoxication alimentaire étant beaucoup plus rare.

L'intoxication plombique se traduit par des troubles cliniques, des anomalies biologiques et des altérations pathologiques variées. Les femmes enceintes, les foetus, les nouveaux-nés, les enfants sont les groupes les plus vulnérables et les plus sensibles à l'action toxique du plomb.

Le danger n'est pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à une accumulation de doses considérées séparément comme non toxiques. Le plomb se fixe en particulier sur le squelette, où il est en étroite dépendance avec le métabolisme calcique.

En agriculture, même si certaines variétés de plantes ont une grande tolérance pour le plomb qu'elles concentrent à partir du sol, certaines espèces peuvent voir leur croissance et leur photosynthèse ralenties, voire empêchées.

### *Normes en vigueur*

La Directive des Communautés européennes fixe, pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire, un niveau guide de 0,05ppm. De même pour les eaux destinées à la consommation humaine la concentration maximale admissible est de 0,05ppm [18].

Cette même directive spécifie : "Dans le cas de canalisations en plomb, si l'échantillon est prélevé directement ou après écoulement et que la teneur en plomb dépasse fréquemment ou sensiblement 0,1ppm, des mesures appropriées doivent être prises afin de réduire les risques d'exposition du consommateur au plomb."

La teneur en plomb (et ses composés) dans le rejet des eaux usées a été fixée à 5g par flux journalier, avec une concentration maximale admise de 0,5ppm [1].

Il faut signaler que la dose hebdomadaire tolérable chez l'adulte a été fixée à 3mg par l'Organisation Mondiale de la Santé.

## **3. 2. Le mercure**

### **3. 2. 1. Origine**

Bien qu'étant un élément peu répandu sur la croûte terrestre, le **mercure** peut se trouver dans les sols à des teneurs variant de 0,01 à 20ppm [19].

Le minerai le plus important du mercure est le cinabre (HgS). Ce minerai se trouve le long d'anciennes lignes volcaniques, surtout en Espagne mais aussi en ex-URSS, en Algérie ...

Par ailleurs, la contamination géologique de nombreux minerais par le mercure explique sa présence dans les rejets de certaines activités industrielles : extractions minières, raffineries, cimenteries, sidérurgie [20] ...

Dans les **eaux naturelles**, le mercure se trouve à l'état de traces. Il revêt les formes suivantes :  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}^{3-}$ ,  $\text{HgOHCl}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgS}_2^{2-}$ ,  $\text{HgOHS}^-$ ,  $\text{HgS}_{(s)}$ ,  $\text{Hg}_{(liq)}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH}_2)_{(s)}$  [15].

Dans les **eaux souterraines**, la teneur en mercure n'excède pas  $1 \cdot 10^{-4}$ ppm, bien qu'elle puisse atteindre  $8 \cdot 10^{-2}$ ppm dans des sources situées à proximité de gisements minéraux.

Dans les **eaux douces superficielles**, sauf cas de pollution caractérisée, la teneur en mercure peut varier entre  $1 \cdot 10^{-4}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$ ppm.

La teneur naturelle en mercure de l'eau de mer n'a jamais été nulle. Actuellement les concentrations varient suivant les océans entre  $3 \cdot 10^{-5}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$  ppm.

On le retrouve dans les coquillages et les poissons qui le fixent très facilement, dans les végétaux à des teneurs de  $1 \cdot 10^{-3}$  à  $1 \cdot 10^{-2}$  ppm, voire plus.

Comme pour le plomb, les modes de pollution par le mercure sont nombreux car il est très utilisé dans l'industrie : comme cathode dans l'industrie du chlore et de la soude, comme catalyseur dans la production de l'acétaldéhyde, dans la fabrication d'appareillages électriques et d'instruments de contrôle, dans la fabrication de peintures marines et de certains fongicides pour l'agriculture ...

Il a aussi été signalé que le mercure pouvait être présent dans certaines tuyauteries en plastique, d'où il peut passer en solution.

### 3. 2. 2. Propriétés

Le mercure, à l'état métallique se présente sous forme d'un liquide brillant et volatile (à température ambiante) . Soluble dans les liquides polaires et non polaires, sa solubilité dans l'eau à 25°C est de  $6,1 \cdot 10^{-2}$  ppm.

Le mercure est inerte vis à vis d'acides non oxydants, mais il se combine facilement avec de nombreux autres métaux comme le sodium, le potassium (il forme des amalgames) [16].

De part sa structure électronique :  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ , le mercure présente un **état monovalent Hg(I)** et un **état divalent Hg(II)** [17] .

#### *Etat monovalent*

Les composés du mercure monovalent les plus connus sont les dérivés halogénés, souvent insolubles dans l'eau. Mais il existe également le nitrate  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et le perchlorate  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tous les deux très solubles dans l'eau.

On trouve en solution l'ion mercureux  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Les complexes formés par l'ion mercureux sont beaucoup moins stables que ceux formés par l'ion  $\text{Hg}^{2+}$ .

#### *Etat divalent*

Les principaux composés du mercure divalent sont :

- Les oxydes et les sulfures : HgS est un composé fortement insoluble.
- Les composés halogénés :  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgF}_2$  (de caractère ionique) ,  $\text{HgCl}_2$  (de caractère fortement covalent) .

Dans le cas des composés halogénés en solution dans l'eau ou dans des solvants organiques, il existe un équilibre entre différentes formes, fonction de la concentration en ions halogènes (X) :  $\text{HgX}^+ \rightleftharpoons \text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{HgX}_3^- \rightleftharpoons \text{HgX}_4^{2-}$

- *Les dérivés d'oxo-acides* : essentiellement les nitrates, les sulfates et les perchlorates, de caractère fortement ionique et facilement dissociés en solution aqueuse.

D'autre part, l'ion  $Hg^{2+}$  a une forte tendance à former des complexes. Les complexes les plus stables sont formés avec des atomes donneurs d'électrons (N, P et S) . Le caractère covalent de la liaison formée est important.

### **3. 2. 3. Toxicité et normes en vigueur**

#### ***Toxicité***

Le mercure est un composé très toxique, que ce soit à l'état métallique ou à l'état ionique. La toxicité de ses sels varie largement en fonction de leurs caractéristiques chimiques, minérales ou organiques [21] .

Ainsi la dose mortelle de bichlorure de mercure se situe entre 0,15 et 0,5g (pour un adulte) . L'intoxication par les sels de mercure se traduit par des stomatites, des troubles neurologiques mais aussi des nausées, des irritations ...

Le mercure peut également donner des complexes organiques de toxicité encore plus élevée (composés alkylés, arylés, ... et notamment le méthyl-mercure  $HgMe^+$ ) qui ont une action majeure sur le système nerveux central.

L'absorption journalière de  $4\mu g$  de mercure sous forme de méthyl-mercure (par kg de poids corporel) peut amener des troubles neurologiques irréversibles.

C'est le mercure des produits de la mer, presque entièrement sous forme de méthyl-mercure, qui constitue la source majeure d'ingestion de ce toxique chez l'homme. On peut citer le désastre de Minimata (Japon) en 1952 : 52 personnes sont mortes à cause de la consommation de poisson contenant du méthyl-mercure (provenant de la pollution des eaux industrielles) .

#### ***Normes en vigueur***

La Directive des Communautés européennes fixe, pour les eaux destinées à la consommation humaine, une concentration maximale admissible de 0,001ppm [18] .

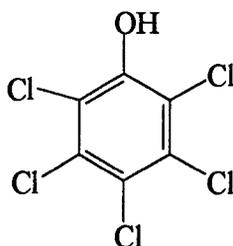
D'autre part la dose hebdomadaire tolérable chez l'adulte est fixée à 0,3mg par l'Organisation Mondiale de la Santé, dont pas plus de 0,2mg sous forme de méthyl-mercure.

### **3. 3. Le pentachlorophénol**

A la différence du plomb et du mercure qui sont des composés naturels de l'environnement, le pentachlorophénol est un polluant industriel.

#### **3. 3. 1. Propriétés**

Le PentaChloroPhénol (PCP) est produit par chlorination du phénol ou par hydrolyse du polychlorophénol [22]. Sa formule chimique est présentée dans la figure 1. 4. :



*Figure 1. 4. : formule chimique du pentachlorophénol*

Il se présente sous forme de poudre blanche, d'écaillés ou de granulés. Sa densité est de l'ordre de 2g/ml.

Sa température de fusion est de 191°C. Au delà de 200°C, le produit fondu se décompose avec émission de vapeurs de chlorure d'hydrogène et formation d'autres chlorophénols.

Sa réactivité chimique ressemble beaucoup à celle du phénol. Mais son caractère acide est accentué par la présence des 5 atomes de chlore dans la molécule. Il réagit avec des oxydants puissants.

C'est un composé dont la solubilité dans l'eau n'excède pas 5ppm. Mais en milieu basique il y a ionisation du PCP en phénolate, présentant une meilleure solubilité (pKa=5) [23].

Cependant, il est soluble dans de nombreux solvants organiques comme le méthanol, l'éthanol, l'acétone ...

Il est parfois présenté en solution dans un solvant organique, ou sous forme d'émulsion huileuse. Son point d'ébullition est de 310°C à pression atmosphérique.

#### **3. 3. 2. Origine**

Comme le PCP présente un large spectre d'activités antimicrobiennes, fongicides, insecticides et herbicides, il trouve de nombreuses applications dans l'industrie.

Les matériaux traités sont le bois (protection des attaques des champignons et des insectes comme les termites), mais aussi certains matériaux de construction, certains produits celluloseux ...

Par ruissellement de l'eau sur ces matériaux, le PCP peut être entraîné dans la nappe phréatique et la contaminer.

Utilisé dans l'industrie du textile, des peintures, des encres, du cuir, du papier ... on le retrouve également dans les effluents industriels. Il peut être produit durant la chloration des eaux usées.

Appartenant à la famille des phénols, la teneur en PCP constitue un indice de la pollution industrielle.

### **3. 3. 3. Toxicité et normes en vigueur**

#### ***Toxicité***

La toxicité du PCP est due à son ingestion mais aussi à son inhalation lorsqu'il est sous forme de poudre. Il est alors responsable d'hépatites, d'asthénie, d'irritations plus ou moins graves. Son action irritante sur la peau est également importante car il est à l'origine de brûlures. Sa toxicité est plus importante dans les solvants organiques.

#### ***Normes en vigueur***

D'après la Directive des Communautés européennes, la concentration en PCP est limitée à  $1.10^{-4}$  ppm dans les eaux de consommation [22] .

Dans le cas des eaux de rejet (effluents industriels) , l'échelle des normes varie de 5 à 10ppm pour la quantité de phénols totaux rejetés [1] .

### **3. 4. Quelques références bibliographiques**

La littérature concernant l'élimination du plomb et du mercure de l'eau est très variée. Ce sont les résines chélatantes et d'échanges d'ions qui sont les plus employées, avec des ligands présentant un ou plusieurs atomes donneurs d'électrons (N, O, S) .

En fonction du nombre d'atomes donneurs d'électrons dans la chaîne du polymère, on parle de mono- , bi- ou polydentates.

On trouve rarement des polyamines dans les ligands utilisés pour l'élimination du plomb et du mercure, cependant elles complexent d'autres métaux. Nous présentons donc quelques exemples de complexation des deux polyamines utilisées dans cette étude (la poly(4-vinylpyridine) et la poly(éthylènimine)) vis à vis de quelques métaux.

Nous n'avons pas rencontré de travaux concernant l'élimination spécifique du PCP. Nous donnons donc quelques exemples concernant l'élimination des phénols.

### **3. 4. 1. Elimination du plomb et du mercure**

Les résines chélatantes et d'échanges d'ions présentent des ligands spécifiques du plomb et du mercure.

- **Dans le cas des résines spécifiques de l'élimination du plomb** : les ligands de type amino-phosphonique , amidoxime, acide salicylique sont les plus efficaces [24, 25] .

Des résines contenant différents ligands du type dibenzylamine, hydroxypropylbenzylamine, aminodiacétique, acide carboxylique greffés sur une matrice de poly(styrène) (de poly(méthacrylate) pour le ligand acide carboxylique) donnent des capacités d'adsorption à saturation de, respectivement : 179,2 178,2 445,8 et 642,3mg/g [26] .

- **Dans le cas des résines spécifiques de l'élimination du mercure** : les ligands de type thiourée, thiol sont les plus fréquents [27, 28] .

Une résine chélatante synthétisée à partir d'un macroporeux (2,3-épithiopropyl méthacrylate/divinylbenzene) et de groupements mercaptans présente une capacité d'adsorption du mercure de l'ordre de 400mg/g [29] .

Des résines contenant des ligands de type acide iminodiacétique ont des capacités d'adsorption à saturation de l'ordre de 331 à 361mg/g pour un pH d'utilisation compris entre 1,4 et 7,5 [30] .

Des résines expérimentales constituées d'une matrice de poly(styrène) réticulé (divinylbenzene) et de ligands soufrés et linéaires permettent d'atteindre des capacités de 451,3 à 732mg/g [31] .

Une résine contenant des ligands de type poly(benzimidazole) protoné permet d'atteindre une capacité de 642 mg/g [32] .

Les ligands dithiocarbamate et carbamate sont utilisés pour **le plomb et le mercure**. Les capacités d'adsorption (en milieu acide) sont de l'ordre de 120,4mg/g pour le mercure et 107,7mg/g pour le plomb pour une résine constituée d'une matrice amidon/acrylonitrile et de ligands de type amidoxime [33] .

### **3. 4. 2. Propriétés de complexation des polyamines vis à vis des métaux**

La P<sub>4</sub>VP et la PEI appartiennent à la catégorie des polymères complexants vis à vis des métaux car elles peuvent créer des liaisons dites datives entre les orbitales vacantes du métal et le doublet libre présent sur l'azote. Elles présentent donc des propriétés de complexation vis à vis de nombreux métaux. Mais ces propriétés sont fonction du pH.

La plupart des polyamines aliphatiques présentent un pKa compris entre 8 et 11 (comme la PEI). La stabilité des complexes qui peuvent être formés en solution aqueuse diminue donc rapidement avec le pH de la solution. A des pH < 8, le cation métallique entre en compétition avec les ions H<sup>+</sup>.

Dans le cas des composés de la pyridine, la faible valeur du pKa du noyau (5-6) entraîne une plus faible tendance à l'addition d'H<sup>+</sup>.

La PEI possède tous les avantages d'un agent chélatant. Elle présente une grande solubilité dans l'eau, une forte teneur en groupements fonctionnels, une bonne stabilité physico-chimique, et elle est disponible sous différents poids moléculaires [34].

Une étude en milieu aqueux montre sa grande capacité à former des complexes avec les ions Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ... [35]. Il semble que la PEI présente des propriétés de complexation plus importantes que les acides carboxyliques comme l'acide acrylique [36]. Une autre étude montre que c'est la PEI-B qui forme les complexes les plus stables [37].

La P<sub>4</sub>VP et la P<sub>2</sub>VP forment également des complexes avec Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> [38].

Elles sont utilisées pour former des templates avec Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> : on forme un complexe entre le polymère et l'ion, on réticule, on désorbe l'ion et on obtient alors une résine capable de complexer l'ion métallique de façon sélective en solution aqueuse [34].

Le recouvrement de particules de silice de P<sub>4</sub>VP permet d'obtenir un adsorbant granulaire présentant une meilleure capacité d'adsorption envers les ions uranyles que la résine de P<sub>4</sub>VP commerciale [39].

On trouve très peu d'exemples concernant la complexation du plomb et du mercure par les polyamines. L'atome d'azote, contrairement à des atomes tels que l'oxygène ou le soufre, est un atome très sélectif pour la formation de complexes [40].

Les ligands contenant un atome d'azote forment difficilement des complexes avec des ions de métaux issus des colonnes A de la classification périodique des éléments. Ces métaux, dont le plomb, présentent la structure électronique des gaz nobles.

Par contre, les ligands contenant un atome d'azote forment beaucoup plus facilement des complexes à partir des ions issus des colonnes B de la classification périodique. Ces métaux, dont le mercure, appartiennent à la catégorie des métaux de transition (18 électrons sur leurs couches externes).

Nous avons trouvé quelques travaux concernant les polyamines et le mercure (mais ils peuvent mettre en cause des réactions autres que la complexation).

La quaternisation de la PEI avec des agents alkylants tels que l'iodure de méthyle, le bromure d'éthyle et le diméthylsulfate permet d'obtenir des capacités d'adsorption à saturation de l'ordre de 820mg de mercure adsorbé par gramme de polymère, à pH=2,5-3,5 [35].

Des résines à base de PEI réticulée en présence de poly(styrène) chlorométhylé présentent de fortes interactions avec les ions mercure, cadmium et palladium.

Une résine possédant des branchements de PEI fonctionnalisés (de type diéthylthiocarbamate) donne naissance à une résine présentant une capacité d'adsorption à saturation du mercure de l'ordre de 289mg/g [41].

### **3. 4. 3. Elimination des phénols**

Il existe dans la littérature de nombreux exemples concernant l'élimination des phénols et de leurs dérivés comme le p-chlorophénol, le p-crésol ...[42, 43] .

Des adsorbants tels que des copolymères styrène/divinylbenzene, sans fonctions spécifiques, présentent une assez bonne adsorption des phénols grâce à leur grande surface spécifique. Dans ce cas l'adsorption est uniquement un phénomène physique [44] .

Des adsorbants plus spécifiques comme des copolymères acrylonitrile-divinylbenzene présentent une meilleure capacité d'adsorption grâce à la polarité de leur surface.

L'adsorption de phénols sur des copolymères acrylonitrile-divinylbenzene ayant une grande teneur en unités acrylonitriles et une petite surface spécifique est comparable à l'adsorption de phénols sur les mêmes copolymères, mais de plus grande surface spécifique et contenant moins d'unités acrylonitriles [45] .

Des adsorbants contenant des groupes amino, obtenus par aminolyse de groupes nitriles dans des copolymères acrylo-nitrile/divinylbenzene présentent une plus grande capacité d'adsorption que les mêmes copolymères non modifiés [46] .

Le processus d'adsorption des phénols dépend donc fortement de la structure chimique des adsorbants.

Une autre étude met en évidence l'amélioration de la capacité d'adsorption des phénols par des copolymères macroporeux éthylène-diméthacrylate et divinylbenzene , grâce à l'introduction de groupes de type épithio (formation de copolymères 2,3 épithiopropyl méthacrylate-éthylène-diméthacrylate) [47] .

Des copolymères vinylpyridine-divinylbenzene présentent une bonne capacité d'adsorption des phénols en solution aqueuse : 240mg/g pour la P<sub>2</sub>VP et 275mg/g pour la P<sub>4</sub>VP [48] .

Ces valeurs sont comparables à celles de résines commerciales d'échanges d'ions de type base faible (Amberlite IR-45) : 272mg/g, mais tout de même inférieures à celles de résines de type base forte (Amberlite IR-400) : 405mg/g.

Enfin, on peut citer la capacité d'adsorption à saturation des charbons actifs, de l'ordre de 230mg/g.

## **4. Conclusion**

La sauvegarde des ressources en eau est très importante, que ce soit pour les pays pauvres qui manquent d'eau que pour les pays développés qui la polluent.

Il existe déjà de nombreuses techniques sophistiqués et bien adaptées au traitement des différents types d'eau. Mais il est important de continuer les recherches dans ce domaine afin d'améliorer les techniques existantes, voire d'en découvrir des nouvelles, plus performantes.

A notre niveau, nous avons choisi d'étudier un nouveau type d'adsorbant, permettant d'éliminer des polluants nocifs pour l'homme : le plomb, le mercure et le pentachlorophénol.

Les conditions que nous avons fixées sont très simples et ne reflètent en rien la pollution réelle des eaux naturelles et industrielles. Notre but est de tester de manière succincte la capacité d'adsorption de nos systèmes dans le traitement des eaux, sans chercher à caractériser le mécanisme d'adsorption.

Si les résultats s'avèrent prometteurs, nous chercherons à optimiser nos supports par rapport à des pollutions réelles.

## **5. Références bibliographiques**

- [1] : J. MAYET, *La Pratique de l'Eau*, Ed. Le Moniteur, Paris (1994)
- [2] : DEGREMONT, *Mémento Technique de l'Eau*, Tome 1 (Chap2 p20) Ed. DEGREMONT (1989)
- [3] : J.O. NRIAGU, J.M. PACYNA, *Nature*, **333**, 134 (1988)
- [4] : H.F SCHRODER, *Journal of Chromatography*, **643**, 145 (1993)
- [5] : DEGREMONT, *Mémento Technique de l'Eau*, Tome 2, Ed. DEGREMONT (1989)
- [6] : J. BEBIN, *La Recherche*, **19(195)**, 22 (1988)
- [7] : F.L. SLEJKO, M. DEKKER, *Adsorption Technology : a step by step approach to process evaluation and application* (Chap2 p37), Ed. M. Dekker, New York (1985)
- [8] : I. LANGMUIR, *Journal of the American Chemical Society*, **40**, 1361 (1918)
- [9] : L.V.C REES, *Chemistry and Industry*, 647 (1977)
- [10] : C. CALMON, *Reactive Polymers*, **4**, 131 (1986)
- [11] : F. VERNON, *Chemistry and Industry*, 634 (1977)
- [12] : M.C. HAMON, M. TOMAS-BOUIL, *L'eau, l'industrie, les nuisances*, **140**, 91 (1990)
- [13] : A. WINSTON, D.G. KIRCHNER, J.W. ROSTHAUSER, *Water Research Institute, West Virginia University*, Information Report, 13 (1980)
- [14] : C. BOUTRON, *La Recherche*, **19(198)**, 446 (1988)
- [15] : F.M.M. MOREL, J.G. HERING, *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Ed. J. Wiley Interscience, New York (1993)
- [16] : F.A. COTTON, G. WILKINSON, *Advanced in Inorganic Chemistry* (Chap9 p265 et Chap16 p597), Ed. J. Wiley Interscience, New York (1988)
- [17] : N.N. GREEN, A. EARNSHAW, *Chemistry of the Elements* (Chap10 p427 et Chap29 p1395), Ed. Pergamon, Oxford (1994)
- [18] : Journal officiel des Communautés européennes (N°L229/20), Directive du conseil du 15 juillet 1980, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, (80/778/CEE)
- [19] : J.A. CAMARGO, *Nature*, **365**, 302 (1993)
- [20] : J.O. NRIAGU, *Nature*, **363**, 589 (1993)
- [21] : A.L. HAMMOND, *Science*, **171**, 788 (1971)
- [22] : I.N.R.S, *Fiche Toxicologique PCP*, 194 (1992)
- [23] : N.G. NOVYCADRI, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Grenoble (1993)
- [24] : B.W. ZHANG, K. FISCHER, D. BIENIEK, A. KETTRUP, *Reactive Polymers*, **20**, 207 (1993)
- [25] : C.G. PATEL, D.K. PATEL, J.S. PARNAR, *Reactive Polymers*, **20**, 123 (1993)

- [26] : Y. ZHU, E. MILLAN, A.K. SERGUPTA, *Reactive Polymers*, **13**, 241 (1990)
- [27] : Y. ANJANEYULU, R. MARAYYA, T.H. RAO, *Environmental Pollution*, **79**, 283 (1993)
- [28] : A. LEZZI, S. COBIANCO, A. ROGGERO, *Journal of Polymer Science-A : Polymer Chemistry*, **32**, 1877 (1994)
- [29] : H. MAEDA, H. EGAWA, *Analytica Chimica Acta*, **162**, 339 (1984)
- [30] : N.S.C. BECKER, R.J. ELDRIDGE, *Reactive Polymers*, **21**, 5 (1993)
- [31] : M. LAUTH, Y. FRERE, B. MEUREN, PH. GRAMAIN, *Reactive Polymers*, **13**, 7 (1990)
- [32] : M. CHANDA, K.F. O'DRISCOLL, G.J. REMPELL, *Reactive Polymers*, **7**, 25 (1987)
- [33] : B.W. ZHANG, K. FISCHER, D. BIENEK, A. KETTRUP, *Reactive Polymers*, **20**, 207 (1993)
- [34] : P. FERRUTI, R. BARBUCCI, *Advances in Polymer Science*, **58**, 55 (1984)
- [35] : K. GECKELER, G. LANGE, H. EBERHARDT, E. BAYER, *Pure and Applied Chemistry*, **52**, 1183 (1980)
- [36] : D. HORN, *Polymeric amines and ammonium salts*, Ed. E.J Goethals (Pergamon), 333 (1979)
- [37] : E.A. BERKUROV, S.E. KUDAIBENGEROV, G.M. ZHAIMINA, Y.P. SALTYKOV, B.Y. PEL'MENSTEIN, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communication*, **7**, 339 (1986)
- [38] : N.H. AGNEW, *Journal of Polymer Science-Polymer Chemistry Edition*, **14**, 2819 (1976)
- [39] : M. CHANDA, G.L. REMPEL, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **32**, 726 (1993)
- [40] : G. SCHWARZENBACH, *Analytical Chemistry*, **32**, 1 (1960)
- [40] : T. SAEGUSA, S. KOBAYASHI, K. HAYASHI, A. YAMADA, *Polymer Journal*, **10(4)**, 403 (1978)
- [41] : M. DORE, M.J. GARCIS, R. JELENE, *Bulletin de la Société Chimique Française*, 701 (1977)
- [42] : M. WOJACZYNSKA, B.N. KOLARZ, K. RUPICZ, *Reactive Polymers*, **3**, 67 (1984)
- [43] : R. GUSTAFSON, R.L. ALBRIGHT, J. HEISTER, J.A. LIRIO, O.T. REID, *Ind. Eng. Chem., Pod. Res. Dev.*, **7**, 107 (1968)
- [44] : M. WOJACZYNSKA, B.N. KOLARZ, *Journal of Chromatography*, **358**, 129 (1986)
- [46] : M. WOJACZYNSKA, B.N. KOLARZ, B. HERMANM, *Reactive Polymers*, **11**, 29 (1989)
- [47] : M. WOJACZYNSKA, V. MAROUSEK, B.N. KOLARZ, *Reactive Polymers*, **11**, 141 (1989)
- [48] : N. KAWABATA, K. OHIRA, *Environmental Science and Technology*, **13(11)**, 1396 (1979)

**2<sup>ème</sup> Partie : Application des supports silice / polyamine  
au traitement des eaux :  
Etude préliminaire**

---

**Chapitre 2**

**Résultats de l'étude préliminaire :  
Elimination du plomb, du mercure  
et du pentachlorophénol de l'eau**

## Chapitre 2 : Résultats de l'étude préliminaire : Elimination du plomb, du mercure et du pentachlorophénol de l'eau

Nous avons appliqué les supports silice/polyamine synthétisés et caractérisés dans la première partie de ce travail au traitement des eaux.

Nous avons choisi l'élimination de deux métaux lourds (plomb et mercure) et d'un polluant organique (pentachlorophénol) .

Ce chapitre présente les résultats des premiers essais réalisés.

### 1. Elimination du plomb et du mercure

#### 1. 1. Présentation des essais

Tous les essais ont été au moins doublés. Les résultats présentés sont donc des moyennes, établies avec une erreur de l'ordre de 5% (sur la valeur des concentrations des solutions traitées) .

##### 1. 1. 1. Principe et mode opératoire

###### *Principe*

Les essais d'élimination du plomb et du mercure ont été réalisés en *batch*, en introduisant une masse fixée de support dans un volume déterminé de solution, dont la concentration en plomb ou mercure est parfaitement connue. Nous avons fait varier soit le temps de contact entre le support et la solution (réalisation des **cinétiques d'adsorption**) , soit la concentration de la solution (réalisation des **isothermes d'adsorption**) .

Les essais concernant le plomb et le mercure ont été effectués séparément. Tous ont été faits à température ambiante.

###### *Préparation des solutions et des supports*

Les solutions mères sont préparées par dissolution d'un sel de plomb ou de mercure dans de l'eau distillée (pH (eau distillée) = 5-6) .



Les sels sont les suivants :

- *Nitrate de plomb* :  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Prolabo) , solubilité dans l'eau froide de 1g/2ml.

Le nitrate de plomb est donc très soluble dans l'eau. Il se présente dans l'eau essentiellement sous la forme  $\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ .

- *Bichlorure de mercure* :  $\text{Hg}(\text{Cl}_2)$  (Prolabo) , solubilité dans l'eau froide de 1g/13,5ml.

Le bichlorure de mercure se présente dans l'eau sous différentes formes, car il se crée l'équilibre suivant :  $\text{HgCl}^+ \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^-$ .

Mais certains auteurs supposent que  $\text{HgCl}_2$  ne se dissocie pas du tout en phase liquide [1] .

Toutes les solutions sont préparées par dilution d'une solution mère de concentration 1000ppm de plomb ou de mercure.

Le pH des solutions a été mesuré : le pH des solutions mères (plomb et mercure : 1000ppm) est égal à 4, puis il augmente progressivement en fonction des dilutions (il atteint 6 pour les solutions de 10ppm) .

Les supports ne bénéficient d'aucun traitement préalable. Ils sont simplement conservés dans un dessiccateur.

### *Mode opératoire*

Toute la vaisselle utilisée est rincée à l'acide nitrique 1N et à l'eau distillée.

- 90mg ( $\pm 0,2$ mg) de support sont introduits dans un erlen de 50ml. 30ml de solution de plomb ou de mercure sont ajoutés.

- L'erlen est placé sur un banc vibrant (1000tr/mn) pour mettre les supports en suspension dans la solution (les densités des Nu100-30 et Nu1000-30 sont de 0,45 et 0,36g/ml) .

- Le temps de contact varie entre 10/15mn et 24 heures.

- La séparation solide/liquide est réalisée par centrifugation (Centrifugeuse Sigma 204, Bioblock Scientific) : 2mn, 3000tr/mn.

- Le surnageant est récupéré entre deux limites fixées sur le tube de centrifugation. Il est ensuite placé dans des piluliers conservés au maximum deux jours (au réfrigérateur) avant dosage.

Il faut compter un délai de 4mn entre le début de la centrifugation et le stockage du surnageant au réfrigérateur.

- Le dosage du surnageant a été effectué :

- \* par absorption atomique par flamme pour le plomb
- \* par torche à plasma pour le mercure

## 1. 1. 2. Techniques de dosage du plomb et du mercure

Les dosages du plomb et du mercure font l'objet de procédures normalisées en analyse de l'eau [2, 3]. Les méthodes les plus courantes sont la colorimétrie, la spectroscopie d'absorption atomique, la spectroscopie d'émission atomique [4] ...

C'est la **spectroscopie d'absorption atomique** et la **spectroscopie d'émission atomique** qui ont été retenues pour les dosages respectifs du plomb et du mercure.

### *Spectroscopie d'absorption atomique*

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise les propriétés des atomes d'être excités par apport d'énergie extérieure, sous forme de photons de fréquence bien définie [5, 6]. Cette faculté d'absorption par les atomes constitue le principe de base de cette méthode.

Un spectromètre d'absorption atomique, schématisé dans la figure 2. 1. est constitué de différents éléments :

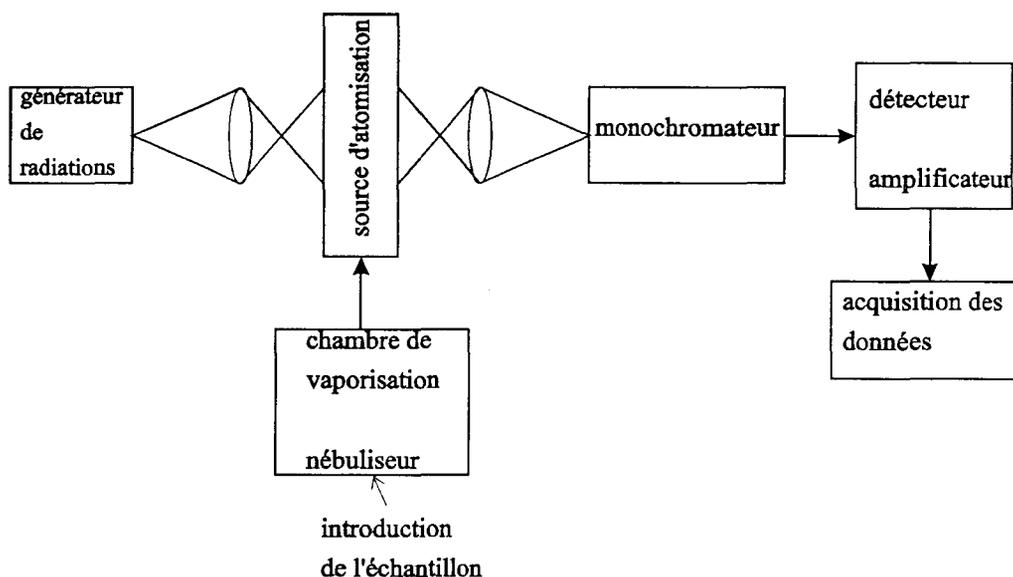


Figure 2. 1. : représentation schématique d'un spectromètre d'absorption atomique

On distingue : - un générateur de radiations (rayonnement monochromatique), généralement une lampe à cathode creuse spécifique de l'élément à analyser ;  
- une source d'atomisation (flamme ou four) ;  
- un monochromateur ;  
- un détecteur et un amplificateur ;  
- un dispositif de mesures permettant l'acquisition des données ;  
- un nébuliseur et une chambre de vaporisation, où est introduit la solution à analyser.

La solution à analyser est dispersée en un nuage de fines gouttelettes grâce au nébuliseur. Par la flamme ou le four, les atomes sont libérés sous forme d'un plasma d'atomes et peuvent absorber les radiations de longueur d'onde spécifique émises par la lampe. Les radiations sont ensuite détectées et amplifiées après passage dans le monochromateur qui sélectionne les raies de résonance.

L'appareil donne directement l'absorbance  $A_s$  de la solution, proportionnelle à sa concentration :

$$A_s = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = K.l.N_0 \quad (5)$$

$I_0, I$  : intensité de la radiation incidente, transmise

$K$  : coefficient qui définit la capacité des atomes à produire des transitions électroniques

$l$  : épaisseur de la couche d'atomes

$N_0$  : nombre d'atomes (par unité de volume) à l'état fondamental dans la source d'atomisation

Cette technique permet, en principe, l'analyse de tous les éléments. Mais les appareils classiques ne rendent accessibles qu'un domaine de longueur d'onde limité (de 190 à 1000nm) et par ailleurs ne permettent pas l'atomisation de tous les éléments.

Les limites de détection sont nettement différentes d'un élément à un autre.

La réalisation d'une courbe d'étalonnage (réalisée à partir de solutions de concentration connue) permet de déterminer toute concentration inconnue.

Nos essais ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN ELMER 2380 (flamme : air-acétylène), équipé de la lampe spécifique au plomb ( $\lambda=283,7\text{nm}$ ).

Les courbes d'étalonnage utilisées sont présentées en annexe [Annexe 6, figure A6. 1. , a et b] : 10 à 100ppm, et 100 à 1000ppm.

Les limites de détection inférieure et supérieure pour le plomb sont de l'ordre de 1 et 1000ppm.

### ***Spectrométrie d'émission atomique***

Il s'agit plus précisément de la spectrométrie d'émission atomique par plasma [5]. Contrairement à la spectrométrie d'absorption atomique, cette méthode utilise la propriété des atomes d'émettre des photons de fréquence bien définie quand ils sont excités.

Les unités de base d'un spectromètre d'émission atomique par plasma sont présentées dans la figure 2. 2. :

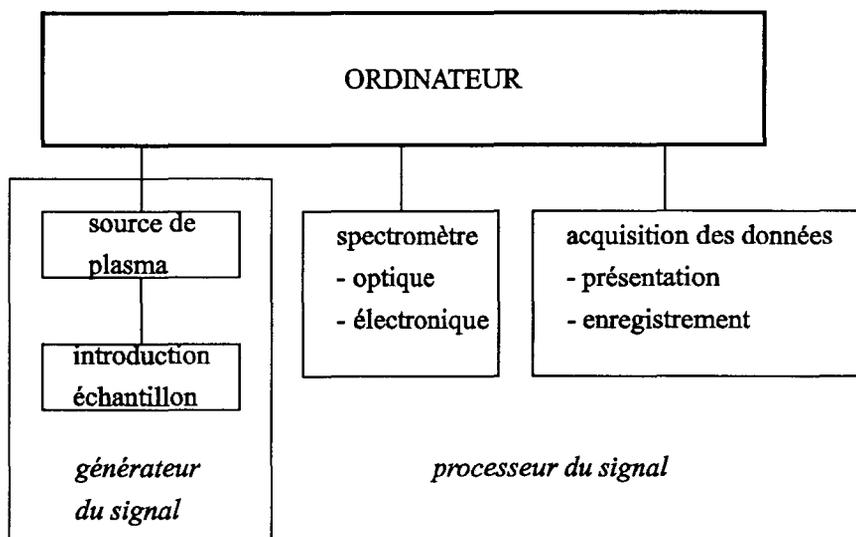


Figure 2. 2. : représentation schématique d'un spectromètre d'émission atomique par plasma

On distingue deux unités :

- Le *générateur du signal*, contenant le système d'introduction de l'échantillon (tube, pompe, nébuliseur) et la source de plasma. Le plasma est un gaz partiellement ionisé et bon conducteur électrique. Il est la source d'atomisation et d'excitation de l'échantillon.
- Le *processeur du signal*, qui contient tout le système optique et électronique du spectromètre, ainsi que le système d'acquisition des données.

La solution à analyser est introduite dans la source de plasma où elle est évaporée et dissociée en atomes libres et en ions. Ceux-ci sont ensuite excités.

La dissociation et l'excitation sont produites par collision avec les particules de gaz du plasma (principalement des électrons libres).

Comme l'état excité est instable, les atomes ou ions perdent leur excès d'énergie par collision avec d'autres particules ou par transition radiative vers un niveau énergétique plus bas (émission spontanée de radiation).

Ainsi les longueurs d'onde des différentes raies d'émission sont caractéristiques de tous les éléments présents dans la source du plasma, d'où un spectre très complexe (spectre d'émission spontanée).

Un monochromateur avec un très grand pouvoir de résolution est utilisé, permettant la détection des radiations à des longueurs d'onde particulières, et donc l'analyse qualitative et quantitative de l'élément désiré.

Le spectromètre utilisé est un Spectrophotomètre de Plasma à Couplage Inductif (ICP, *Inductively Coupled Plasma*). La source à plasma est une torche, utilisant la voie électrique pour atomiser les atomes, grâce à des décharges électriques dans l'argon (3510 ICP).

Nous avons réalisé les courbes d'étalonnage à partir de la radiation  $\lambda=194,2\text{nm}$  du mercure. Les courbes d'étalonnage utilisées sont présentées en annexe [Annexe 6, figure A6. 2. a et b] 10 à 100ppm, et 100 à 1000ppm.

Les limites de détection inférieure et supérieure pour le mercure sont de l'ordre de 1 et 1000ppm.

### **1. 1. 3. Choix des supports utilisés**

Nous avons travaillé avec les silices et supports de granulométrie 30 $\mu$ m. Afin de sélectionner les supports, nous avons réalisé des essais préliminaires.

#### ***Essais préliminaires***

Nous avons étudié la capacité d'adsorption du plomb et du mercure des silices et supports suivants :

Nu100-30	Nu1000-30
Nu100-30/PEI5%	Nu1000-30/PEI5%
Nu100-30/P <sub>4</sub> VPA5%	Nu1000-30/P <sub>4</sub> VPA5%

On leur a appliqué le mode opératoire décrit dans **1. 1. 1.** , avec une concentration initiale en plomb et en mercure  $C_0=100$ ppm, et des temps de contact compris entre 15mn et 24h.

#### ***Résultats et conclusion***

Parmi les silices vierges, les supports à base de PEI et ceux à base de P<sub>4</sub>VP, seuls ceux à base de PEI adsorbent le plomb et le mercure. Nous avons donc travaillé avec les **supports à base de PEI** (réalisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption) .

Les supports à base de PEI0,5% ont été testés afin d'évaluer l'influence de la quantité de polymère adsorbé sur la capacité d'adsorption de plomb et de mercure.

Les caractéristiques des supports choisis sont présentées dans le tableau 2. 1..

support	$\Gamma$ (mg/g)	$S_{spé}^{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	A (mg/m <sup>2</sup> )	h (Å)	$R_p$ (Å)	$V_p$ (ml/g)
Nu100-30/PEI5%	149,5	186	0,8	8	60	0,8
Nu100-30/PEI0,5%	36,5	243	0,15	1,5		
Nu1000-30/PEI5%	38	35	1,1	11	664,5	0,8
Nu1000-30/PEI0,5%	26	35,5	0,75	7,5		

Tableau 2. 1. : caractéristiques des supports utilisés pour l'élimination du plomb et du mercure

$\Gamma$  (mg/g) : quantité de polymère adsorbé par gramme de support  
 $S_{spé}^{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique des supports, mesurée par BET  
 $A$ (mg/m<sup>2</sup>) :  $\Gamma/S_{spé}^{BET}$   
 $h$  (Å) : épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé  
 $R_p$  (Å) : rayon poreux moyen des supports  
 $V_p$  (ml/g) : volume poreux des supports

Ces résultats sont des valeurs moyennes issues du tableau 2. 5. de la première partie de ce travail.

## 1. 2. Cinétiques d'adsorption

Elles sont réalisées suivant le mode opératoire présenté dans 1. 1. 1. , avec les caractéristiques suivantes :

- Solution de plomb ou de mercure dans l'eau de concentration initiale  $C_0=100$ ppm.  
 Le pH de la solution à 100ppm est de l'ordre de 5,3 pour le plomb et 6 pour le mercure.  
 Or le pka de la PEI s'étend de 7,5 à 9,5. Elle est donc sous forme (partiellement) ionisée dans les solutions à traiter.
- Les temps de contact varient de 10/15mn à 24h.

Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe : quantité de plomb ou de mercure adsorbé par gramme de support en fonction du temps, soit :  $q_e(\text{mg/g}) = f(\text{temps, mn})$  .

La valeur de  $q_e$  est calculée à partir de la concentration du surnageant (en ppm) , obtenue directement à partir des dosages par spectroscopie d'absorption ou d'émission atomique.

On exprime le pourcentage de plomb ou de mercure adsorbé. Il est évalué par rapport aux 100ppm de plomb ou de mercure contenus dans les 30ml de solution, et mis en contact avec les 90mg de support (soit 33,34mg de plomb ou de mercure pour un gramme de support) .

### 1. 2. 1. Cas du plomb

#### *Supports Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5%*

Les cinétiques d'adsorption de ces supports (quantité de plomb adsorbé par gramme de support en fonction du temps) sont présentées dans la figure 2. 3. :

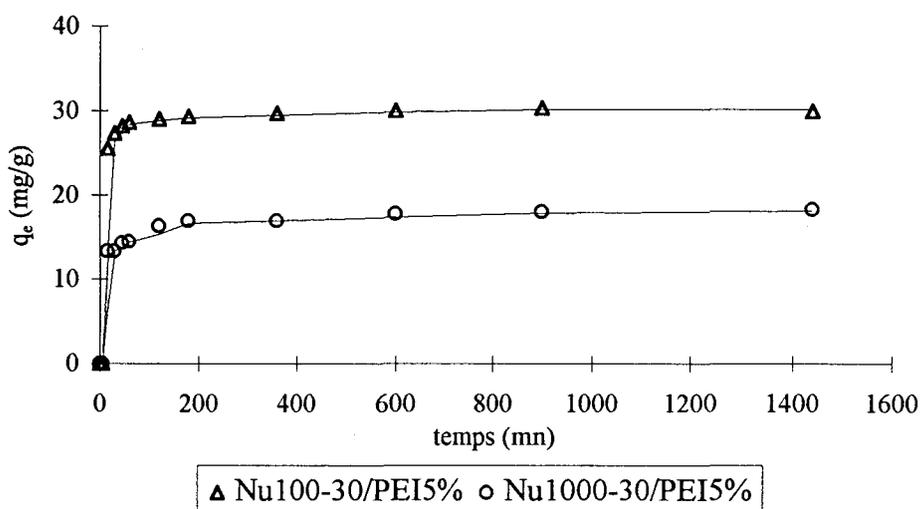


Figure 2. 3. : cinétiques d'adsorption du plomb, supports à base de PEI5%

- Les valeurs de la quantité de plomb adsorbé augmentent très rapidement en fonction du temps pour les deux supports. La stabilisation se fait dès 60mn de contact.
- L'écart de comportement entre les deux supports est important : le support Nu100-30/PEI5% adsorbe davantage que le support Nu1000-30/PEI5%.
- Nous avons évalué les valeurs des quantités adsorbées pour un temps de contact de 2h (pour être à l'équilibre) :

\* Nu100-30/PEI5% :  $q_e(2h)=30\text{mg/g}$ , soit une adsorption de 90% du plomb.

\* Nu1000-30/PEI5% :  $q_e(2h)=17\text{mg/g}$ , soit une adsorption de 51% du plomb.

### **Supports Nu100-30/PEI0,5% et Nu1000-30/PEI0,5%**

Les cinétiques d'adsorption de ces supports (quantité de plomb adsorbé par gramme de support en fonction du temps) sont présentées dans la figure 2. 4. (cinétique réalisée sur 3h) :

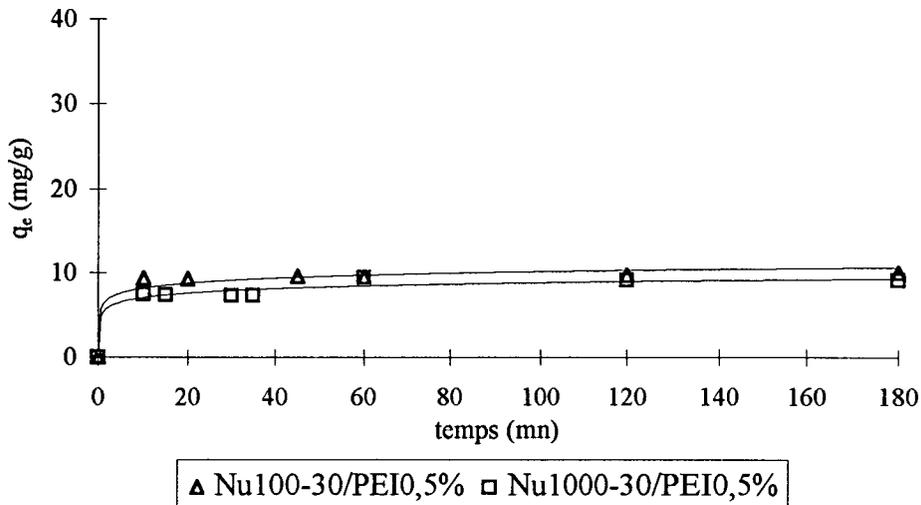


Figure 2. 4. : cinétiques d'adsorption du plomb, supports à base de PEI0,5%

- Les valeurs des quantités adsorbées augmentent également rapidement au cours du temps, pour se stabiliser dès 10/20mn de contact.
- Dans ce cas les quantités de plomb adsorbé par les supports sont plus faibles, mais l'écart entre les deux supports de porosité différente est considérablement réduit :

\* Nu100-30/PEI0,5% :  $q_e(2h)=10\text{mg/g}$ , soit une adsorption de 30% du plomb.

\* Nu1000-30/PEI0,5% :  $q_e(2h)=9\text{mg/g}$ , soit une adsorption de 27% du plomb.

### **1. 2. 2. Cas du mercure**

#### **Supports Nu100-30/PEI5%, Nu100-30/PEI0,5% et Nu1000-30/PEI5%**

Les cinétiques d'adsorption de ces trois supports (quantité de mercure adsorbé par gramme de support en fonction du temps) sont présentées dans la figure 2. 5. :

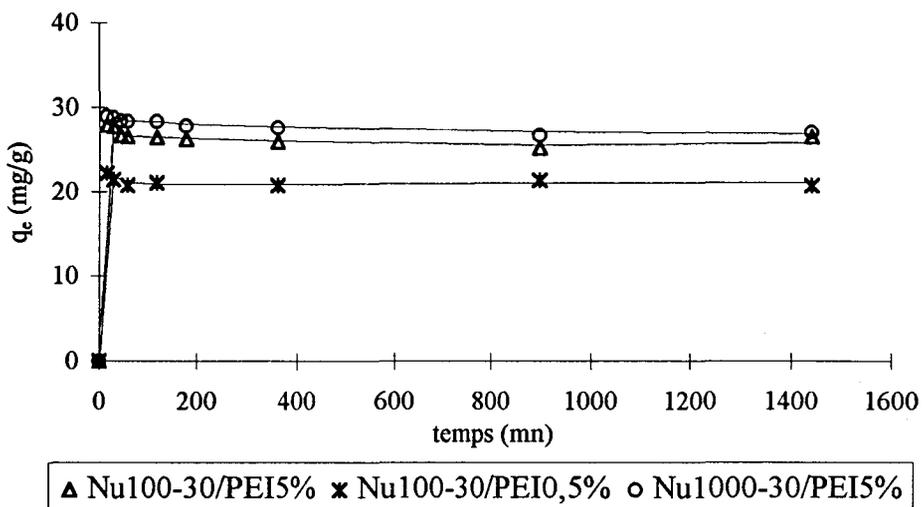


Figure 2. 5. : cinétiques d'adsorption du mercure, supports à base de PEI5% et PEI0,5%

- Pour les trois supports, l'adsorption est instantanée (dès les 10/15 premières minutes de contact) . La stabilisation de la quantité de mercure adsorbé est quasi-immédiate.

- L'écart de comportement entre les trois supports est faible : les quantités adsorbées sont comparables, surtout entre Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5%.

- Nu100-30/PEI5% :  $q_e(2h)=26,5\text{mg/g}$ , soit une adsorption de 79,5% du mercure.

- Nu100-30/PEI0,5% :  $q_e(2h)=20,4\text{mg/g}$ , soit une adsorption de 70% du mercure.

- Nu1000-30/PEI5% :  $q_e(2h)=28,5\text{mg/g}$ , soit une adsorption de 85,5% du mercure.

### 1. 2. 3. Discussion

Les supports à base de P<sub>4</sub>VP (pKa(pyridine) compris entre 5 et 6, donc P<sub>4</sub>VP sous forme non ionisée) et les silices vierges (de pKa proche de 7, donc probablement ionisées) n'adsorbent pas le plomb et le mercure.

Ce sont les **supports à base de PEI** (PEI sous forme partiellement ionisée) qui sont efficaces pour l'élimination du **plomb** et du **mercure**.

Ces supports sont performants dès les premières minutes de contact.

Les résultats des différents essais (quantité de plomb ou de mercure adsorbé au bout de 2h) sont résumés dans le tableau 2. 2. .

Nous avons choisi un temps de contact de 2h pour être sûr d'atteindre l'équilibre.

On a ramené la masse de plomb ou de mercure adsorbé par gramme de support ( $q_e$ ) au gramme de PEI adsorbé sur ce support. Cette nouvelle valeur est notée  $q_e^*$ .

support	plomb ou mercure	$q_e$ (mg/g support) ( $q_0=33,34$ mg/g)	$q_e^*$ (mg/g PEI)
Nu100-30/PEI5%	plomb	30	200,5
	mercure	26,5	177,5
Nu100-30/PEI0,5%	plomb	10	274
	mercure	20,5	559
Nu1000-30/PEI5%	plomb	17	447,5
	mercure	28,5	750
Nu1000-30/PEI0,5%	plomb	9	346

Tableau 2. 2. : quantités de plomb ou de mercure adsorbé par gramme de support et de PEI ( $t=2$  heures)

$q_e, q_e^*$  (mg/g) : quantité de plomb ou de mercure adsorbé par gramme de support, de PEI

$q_0$  (mg/g) : quantité initiale de plomb ou de mercure dans la solution, par gramme de support

On remarque que les valeurs de  $q_e$  et de  $q_e^*$  sont plus élevées dans le cas du mercure (par rapport au plomb) , sauf pour les supports Nu100-30/PEI5% (pour lesquels les valeurs entre plomb et mercure sont assez proches) .

### Cas du plomb

La quantité de plomb adsorbé par gramme de support ( $q_e$ ) diminue en suivant la tendance :  
 Nu100-30/PEI5% > Nu1000-30/PEI5% > Nu100-30/PEI0,5% > Nu1000-30/PEI0,5%.

La quantité de polymère adsorbé sur les supports semble jouer un rôle important dans l'adsorption du plomb car ce sont les supports qui présentent les plus grandes valeurs de polymère adsorbé ( $\Gamma$ , mg/g) qui présentent la meilleure adsorption du plomb.

Cependant, quand on ramène la quantité de plomb adsorbé au gramme de PEI ( $q_e^*$ ), on obtient la tendance inverse :

$Nu1000-30/PEI5\% > Nu1000-30/PEI0,5\% > Nu100-30/PEI0,5\% > Nu100-30/PEI5\%$ .

Cette tendance met en évidence l'influence de la taille des pores : ce sont les supports de plus grande porosité qui présentent la plus grande adsorption de plomb par gramme de PEI. Des pores plus grands facilitent l'accessibilité, et donc la diffusion dans les supports.

### *Cas du mercure*

Dans ce cas, la quantité de mercure adsorbé par gramme de support est peu différente entre les trois supports : Nu100-30/PEI5% et Nu100-30/PEI0,5%, et Nu1000-30/PEI5%. Seule la valeur de  $q_e$  pour le support à base de PEI0,5% est inférieure (20,4mg/g) à celle des deux autres (28,5 et 26,5mg/g)

Ensuite quand on ramène les valeurs de  $q_e$  au gramme de PEI ( $q_e^*$ ), on obtient la tendance suivante : Nu1000-30/PEI5% > Nu100-30/PEI0,5% > Nu100-30/PEI5%.

C'est, comme pour le plomb, le support avec les plus grands pores qui présente la meilleure adsorption du mercure.

Si on compare les résultats obtenus *entre plomb et mercure*, on constate que les supports sont plus efficaces pour l'élimination du mercure. Ce phénomène est probablement à relier à la plus grande affinité de l'atome d'azote pour le mercure que pour le plomb.

Les résultats obtenus sont meilleurs pour les supports présentant la plus faible quantité de polymère adsorbé (en mg/g), si on considère les valeurs de  $q_e^*$ .

Parmi ces supports, ce sont ceux avec les plus grands pores qui présentent les meilleurs résultats. Les grands pores facilitent la diffusion du plomb ou du mercure dans les billes.

D'ailleurs si on considère les supports de plus faible porosité Nu100, on remarque que l'adsorption est plus efficace pour les supports à base de PEI0,5%, par rapport à ceux à base de PEI5%.

Dans le cas des supports à base de PEI0,5%, on peut imaginer que les pores sont plus accessibles car moins remplis de polymère.

D'autre part, la première partie de cette étude a révélé que la PEI (de structure branchée) n'est pas répartie de façon homogène à la surface des billes de silice. Tous les silanols ne sont pas recouverts de polymère. Ainsi il y a probablement des amas de PEI, plus ou moins localisés, à la surface des billes. Ce sont ces amas qui sont responsables de l'adsorption du plomb et du mercure.

Ces amas sont plus accessibles au plomb et au mercure dans le cas de supports avec des grands pores (cas des Nu1000) et des supports à base de PEI0,5%.

### 1. 3. Isothermes d'adsorption

Comme les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption ont été réalisés suivant le mode opératoire présenté dans 1. 1. 1. , avec les caractéristiques suivantes :

- Solutions de plomb ou de mercure dans l'eau de concentrations initiales  $C_0$  variant de 10 à 1000ppm (10, 25, 50, 80, 100, 250, 500, 1000) , soit avec un pH variant de 6 à 4.  
La PEI se trouve toujours sous forme partiellement ionisée.
- Le temps de contact a été fixé à 2h (temps pour lequel on suppose l'équilibre atteint) .

Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe : quantité de plomb ou de mercure adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration du surnageant (à l'équilibre) :  $q_e(\text{mg/g}) = f(C_e, \text{ppm})$  .  
 $q_e$  est calculée à partir de  $C_e$ , directement obtenue par spectroscopie d'absorption ou d'émission atomique.

Nous avons comparé les courbes expérimentales aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### 1. 3. 1. Cas du plomb

Les **isothermes d'adsorption** des supports Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5% (quantité de plomb adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration du surnageant, à l'équilibre) sont présentés dans la figure 2. 6. :

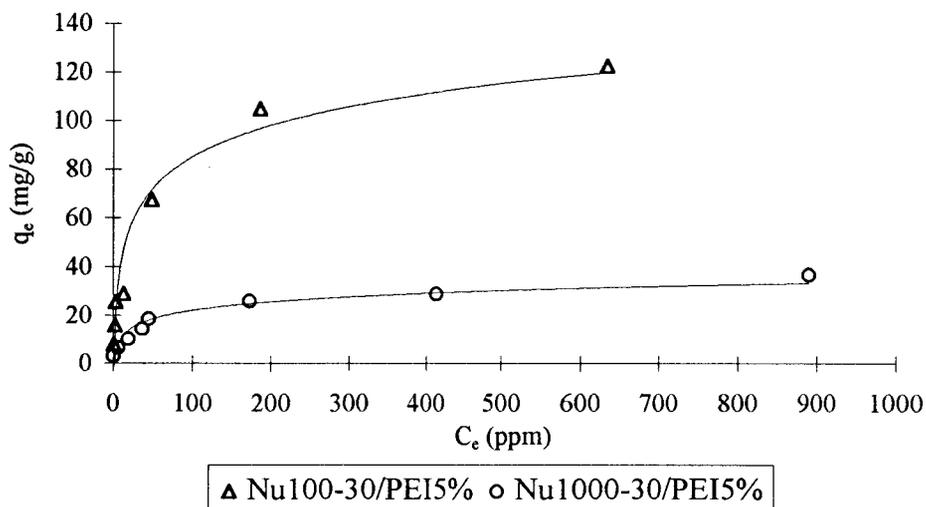


Figure 2. 6. : isothermes d'adsorption du plomb, supports à base de PEI

- On retrouve l'écart de comportement entre les deux supports quand on considère les valeurs de  $q_e$  par gramme de support : la quantité de plomb adsorbé est supérieure pour le support de plus faible porosité (soit avec la plus grande quantité de polymère adsorbé).

- Pour les deux supports, la quantité de plomb adsorbé augmente en fonction de la concentration.

- Un plateau semble apparaître, de façon plus nette pour le support Nu1000-30/PEI5%, d'où l'évaluation des capacités d'adsorption de plomb à saturation ( $Q_0$ ) :

\* Nu100-30/PEI5% :  $Q_0=120\text{mg/g}$  ;

\* Nu1000-30/PEI5% :  $Q_0=37\text{mg/g}$ .

### *Isothermes de Langmuir et de Freundlich*

**Rappels :** - Isotherme de Langmuir : 
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_{0L}} + \frac{C_e}{Q_{0L}} \quad (2)$$

$Q_{0L}(\text{mg/g})$  : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées)

$b(\text{ml}/\mu\text{g})$  : coefficient d'adsorption

$K_L (\text{ml}/\text{mg})$  : constante d'équilibre de Langmuir

- Isotherme de Freundlich : 
$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \text{Log}(C_e) \quad (4)$$

$K_F \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \right)^n \right)$  : constante de Freundlich, caractéristique de la capacité d'adsorption relative

$\frac{1}{n}$  : constante indiquant l'intensité de la réaction

D'après les allures des courbes modélisables par Langmuir et Freundlich (Figures 1. 2. et 1. 3) , il semble que c'est le modèle de Langmuir qui est le mieux adapté pour les deux supports.

Les calculs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des droites tracées suivant les équations (2) et (4) à partir des valeurs expérimentales le confirment :

Nu100-30/PEI5% :  $R^2(\text{Langmuir}) = 0,9966$        $R^2(\text{Freundlich}) = 0,7064$

Nu1000-30/PEI5% :  $R^2(\text{Langmuir}) = 0,9863$        $R^2(\text{Freundlich}) = 0,7511$

Les isothermes d'adsorption du plomb suivent donc un modèle de Langmuir. Ils sont présentés dans la figure 2. 7. :

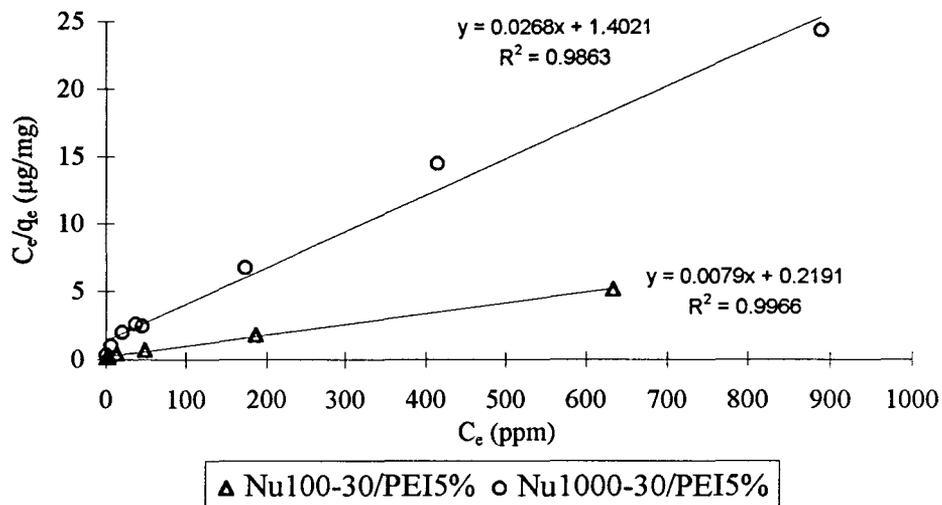


Figure 2.7. : isothermes de Langmuir, adsorption du plomb, supports à base de PEI

De ces deux droites, on déduit les valeurs de  $Q_{0L}$ , de  $b$  et de  $K_L$  :

Nu100-30/PEI5% :	$Q_{0L} = 126,5\text{mg/g}$	$b = 0,12\text{ml}/\mu\text{g}$	$K_L = 15,2\text{ml}/\text{mg}$
Nu1000-30/PEI5% :	$Q_{0L} = 37,5\text{mg/g}$	$b = 0,02\text{ml}/\mu\text{g}$	$K_L = 0,75\text{ml}/\text{mg}$

Les valeurs de la capacité d'adsorption à saturation suivant le modèle de Langmuir sont assez proches de celles déterminées à partir des courbes expérimentales.

### 1.3.2. Cas du mercure

Les isothermes d'adsorption des supports Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5% (quantité de mercure adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration du surnageant, à l'équilibre) sont présentés dans la figure 2.8. :

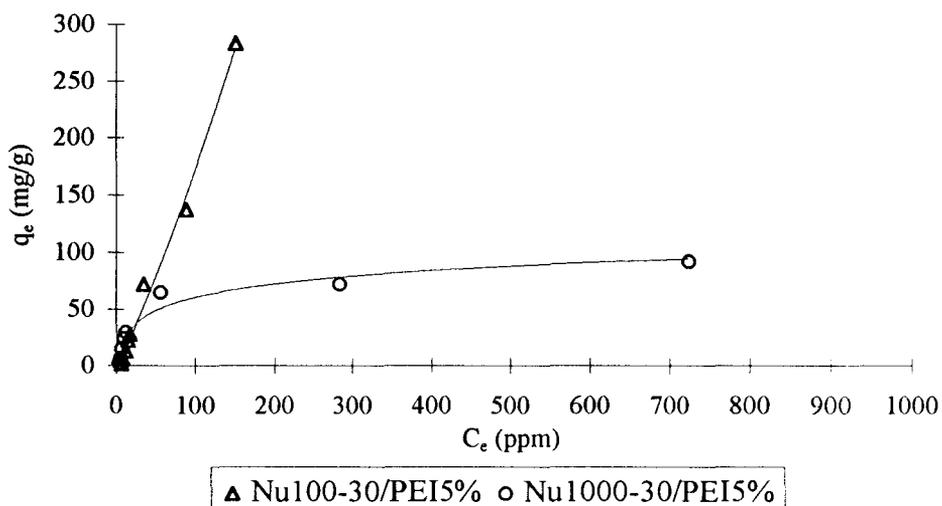


Figure 2.8. : isothermes d'adsorption du mercure, supports à base de PEI

- L'allure des deux isothermes est très différente de celle des isothermes du plomb.
- Dans le cas du support **Nu100-30/PEI5%**, la quantité de mercure adsorbé augmente toujours en fonction de la concentration, sans se stabiliser.
- Pour le support **Nu1000-30/PEI5%**, la quantité adsorbée augmente pour des concentrations initiales de 10 à 250ppm, puis se stabilise (elle atteint un plateau) , permettant d'évaluer la capacité à saturation :  $Q_0=90\text{mg/g}$ .

### *Isothermes de Langmuir et de Freundlich*

D'après les allures des courbes modélisables par Langmuir et Freundlich (Figures 1. 2. et 1. 3) , il semble que c'est le modèle de Freundlich qui est le mieux adapté au support Nu100-30/PEI5%, et celui de Langmuir au support Nu1000-30/PEI5%.

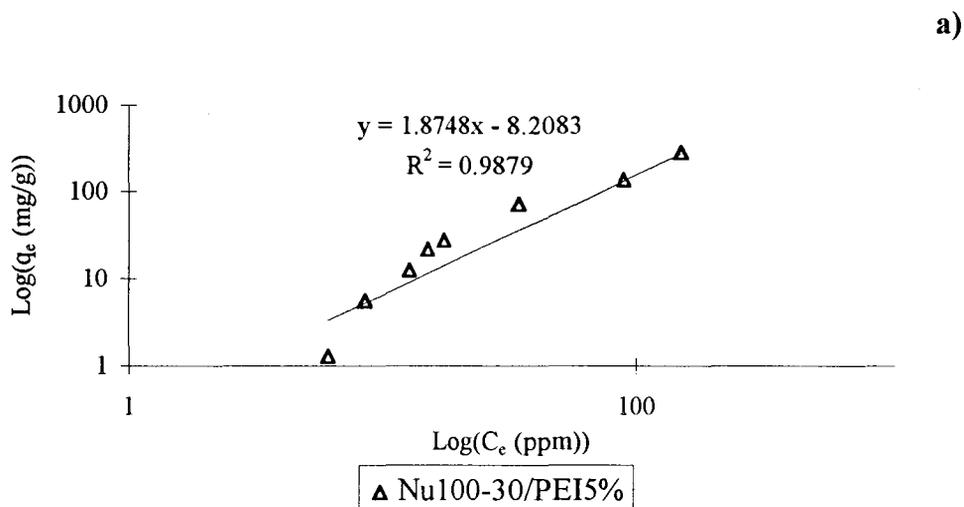
Les calculs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des droites tracées suivant les équations (2) et (4) à partir des valeurs expérimentales le confirment :

Nu100-30/PEI5% : $R^2(\text{Langmuir}) = 0,1453$	$R^2(\text{Freundlich}) = 0,9879$
Nu1000-30/PEI5% : $R^2(\text{Langmuir}) = 0,9377$	$R^2(\text{Freundlich}) = 0,6774$

Les isothermes d'adsorption du mercure suivent donc

- un modèle de Freundlich, pour Nu100-30/PEI5%,
- un modèle de Langmuir, pour Nu1000-30/PEI5%.

Ces deux isothermes sont présentés dans la figure 2. 8. (courbes a et b) :



b)

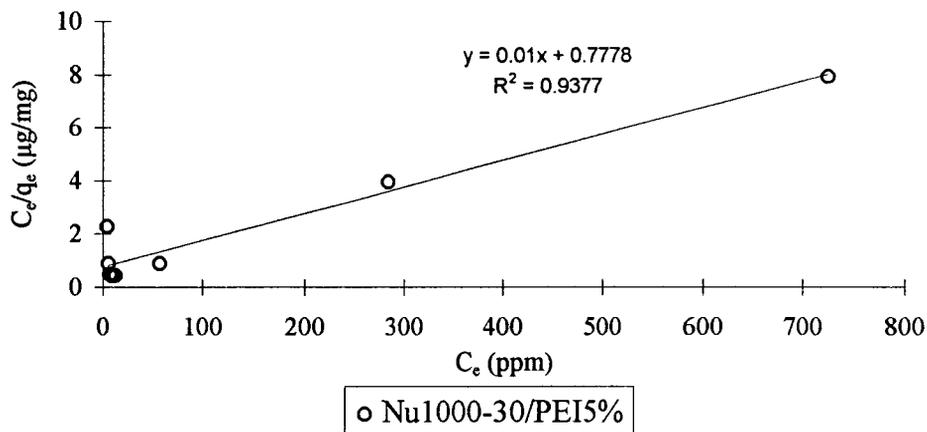


Figure 2.9. : isothermes de Freundlich (a) et de Langmuir (b) adsorption du mercure, supports à base de PEI

De ces deux droites, on déduit les valeurs de  $K_F$  et de  $\frac{1}{n}$ , et de  $Q_{0L}$  et b

$$\text{Nu100-30/PEI5\% : } K_F = 6,3 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \right)^n \right) \text{ et } \frac{1}{n} = 1,8748$$

$$\text{Nu1000-30/PEI5\% : } Q_{0L} = 100 \text{ mg/g, } b = 0,013 \text{ ml}/\mu\text{g, } K_L = 1,3 \text{ ml/mg}$$

La valeur du coefficient  $\frac{1}{n}$ , supérieure à 1, indique que l'adsorption est forte pour Nu100-30/PEI5%.

La valeur de la capacité d'adsorption à saturation suivant le modèle de Langmuir pour Nu1000-30/PEI5% est assez proche de celle déterminée à partir des courbes expérimentales.

### 1. 3. 3. Discussion

Nous avons réalisé les isothermes d'adsorption des supports à base de PEI5% vis à vis du plomb et du mercure.

Pour les deux systèmes Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5% / plomb, les deux courbes obtenues suivent le modèle de Langmuir. On peut donc supposer que le plomb se répartit de façon uniforme à la surface des billes.

La courbe du système Nu1000-30/PEI5% / mercure suit également un modèle de Langmuir, mais celle de Nu100-30/PEI5% / mercure suit un modèle de Freundlich.

Mais pour ce système on n'a pas atteint la saturation.

Ce phénomène permet d'expliquer le faible écart de comportement entre les deux cinétiques d'adsorption des supports Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5% vis à vis du mercure. Pour  $C_0=100\text{ppm}$ , le système Nu100-30/PEI5% est loin d'avoir atteint la saturation.

Il serait donc intéressant de travailler avec des concentrations élevées afin d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation du système Nu100-30/PEI5% / mercure.

Les résultats obtenus (plomb et du mercure) sont résumés dans le tableau 2. 3. :

capacités d'adsorption à saturation	$Q_0$ (mg/g support)	$Q_{0L}$ (mg/g support)	$Q_0^*$ (mg/g PEI)	$Q_{0M}^*$ (mol./mol. motif PEI)	$Q_{0L}^*$ (mg/g PEI)
<b>cas du plomb</b>					
Nu100-30/PEI5%	120	126,5	802,5	0,2	846
Nu1000-30/PEI5%	37	37,5	973,5	0,2	987
<b>cas du mercure</b>					
Nu100-30/PEI5%	(280)*		(1873)*	(0,4)*	
Nu1000-30/PEI5%	90	100	2638,5	0,5	2631,5

Tableau 2. 3. : capacités d'adsorption à saturation (plomb et mercure)

$Q_0, Q_0^*$  : capacité d'adsorption du plomb ou du mercure à saturation, en mg par gramme de support, en mg par gramme de PEI, en mole par mole de motif PEI

$Q_{0M}^*$  : capacité d'adsorption du plomb ou du mercure à saturation, en mole de plomb ou de mercure par mole motif PEI

$Q_{0L}, Q_{0L}^*$  : capacité d'adsorption du plomb ou du mercure à saturation suivant Langmuir, en mg par gramme de support, en mg par gramme de PEI

(\*) : valeur de  $q_e$  pour  $C_0=1000\text{ppm}$ , car la saturation n'est pas atteinte

Les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à saturation sont tout à fait comparables à celles du modèle de Langmuir.

Comme pour les cinétiques d'adsorption, on remarque que les supports à base de PEI sont plus efficaces pour l'élimination du mercure.

Les valeurs de  $Q_0$  et de  $Q_{0L}$  sont plus élevées pour les supports présentant la plus grande quantité de PEI adsorbée (mg/g) . Mais dès que l'on ramène ces capacités au gramme de PEI, on retrouve la plus grande efficacité des supports présentant les plus grands pores.

Ce phénomène a déjà été rencontré lors de l'étude des cinétiques d'adsorption, mettant en évidence l'influence de la taille des pores et de la quantité de polymère adsorbé.

Ainsi, la taille des pores, leur accessibilité ainsi que la conformation du polymère (amas) sont des paramètres très importants pour l'adsorption du plomb et du mercure.

Les valeurs de la capacité d'adsorption à saturation en nombre de moles de plomb ou de mercure par mole de motif PEI ( $Q_{0L}^*$ ) indiquent 1 mole de mercure pour deux moles de motif PEI, et 1 mole de plomb pour (approximativement) 5 moles de motif PEI.

Il se peut donc que le métal ait besoin de plusieurs sites de complexation, et que le complexe formé présente une certaine géométrie.

Cela confirme également la meilleure affinité de nos supports pour le mercure (par rapport au plomb).

On remarque que les valeurs de  $Q_0$  sont faibles par rapport à celles de la littérature (pour le plomb et le mercure), mais élevées quand on les ramène au gramme de PEI ( $Q_0^*$ ).

## **1. 4. Régénération/recyclage**

Nos supports sont donc efficaces pour éliminer le plomb et le mercure de l'eau. Comme tous les adsorbants utilisés en traitement des eaux, il est indispensable de pouvoir les régénérer afin de pouvoir les utiliser à nouveau (les recycler). L'adsorption ne doit pas se faire de façon irréversible.

La PEI étant une polybase faible, nous avons régénéré les supports ayant adsorbé du plomb ou du mercure par des lavages à l'acide nitrique.

### **1. 4. 1. Mode opératoire**

Les essais de régénération/recyclage (pour le plomb et le mercure) ont été réalisés en deux étapes.

#### ***Conditions de régénération***

- Après un essai de dépollution dans les conditions présentées dans 1. 1. 1. ( $C_0=100\text{ppm}$  de plomb ou de mercure, temps de contact=2h), on récupère le support par filtration. Il est mis à sécher à l'étuve 24 heures à  $60^\circ\text{C}$ .

- Ce support (90mg) est ensuite introduit dans de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 0,1N (30ml). L'erlen est mis à agiter un temps  $t$  fixé sur le banc vibrant (1000tr/mn, de 15mn à 2 heures).

Certains échantillons ont subi un lavage instantané (sur fritté) avec de l'acide nitrique mais aussi avec de l'eau.

### *Recyclage du support*

- Lors de la récupération du surnageant acide, nous avons également recueilli le support régénéré (par filtration) . Ce support a été longuement lavé à l'eau distillée.
- Il a ensuite été mis en contact une solution à 100ppm afin d'évaluer sa nouvelle capacité d'adsorption (conditions de 1. 1. 1. , temps de contact : 2 heures) .

### 1. 4. 2. Résultats

#### *Conditions de régénération : support Nu100-30/PEI5%*

Les résultats sont présentés dans le tableau 2. 4. : évaluation du % de plomb ou de mercure relargué (par rapport à la quantité de plomb ou de mercure adsorbé au bout de 2h de contact avec une solution à 100ppm) .

temps de contact (mn) HNO <sub>3</sub> -0,1N	% plomb relargué	% mercure relargué
0	91,5	95
15	94	92,5
30	95	99
60	94,5	92
120	93	95,5
180	87	

*Tableau 2. 4. : relargage du plomb et du mercure en fonction du temps de contact avec HNO<sub>3</sub>*

L'eau a également été testée : elle n'entraîne aucune désorption.

Le temps de contact optimal est de **30mn**, mais les résultats obtenus sont tous très bons (même pour un rinçage instantané) .

### ***Essai de recyclage : support Nu100-30/PEI5%, cas du plomb***

Après régénération du support (30mn) , les 90mg de support adsorbent 75% des 100ppm de plomb (solution de 30ml) , soit une valeur de la quantité adsorbée  $q_e=25\text{mg/g}$ . Cette valeur est comparable à celle d'un support non régénéré (30mg/g) .

On retrouve donc une assez bonne capacité d'adsorption. Mais il est important de vérifier si la quantité de PEI adsorbée a évolué au cours de ce traitement.

#### **1. 4. 3. Evolution des caractéristiques du support Nu100-30/PEI5%**

Nous avons suivi par Analyse Elémentaire la quantité de polymère adsorbé au cours d'un cycle adsorption de plomb/régénération. Les résultats sont présentés dans le tableau 2. 5. :

évolution de $\Gamma$	$\Gamma$ (mg/g)
avant adsorption	154
après adsorption/avant régénération	136
après régénération	28,5

*Tableau 2. 5. : évolution de la quantité adsorbée*

$\Gamma(\text{mg/g})$  : quantité de polymère adsorbé par gramme de support.

Ces résultats mettent en évidence différents points :

- L'essai de dépollution entraîne une (légère) désorption de la couche de polymère adsorbé, de l'ordre de 11,5%, qui peut s'expliquer par la bonne solubilité de la PEI dans l'eau.
- L'essai de régénération à l'acide nitrique entraîne une grande désorption de la couche de polymère (79%) .
- Cependant, malgré la faible quantité de PEI sur le support régénéré (28,5mg/g) , il atteint une valeur de  $q_e$  de l'ordre de 25mg/g, soit une valeur de  $q_e^*$  (mg de plomb adsorbé par g de PEI) de l'ordre de 877,2mg/g.

Cette valeur est très bonne et bien supérieure à celles obtenues avec d'autres supports (Tableau 2. 2. ), notamment avec le support Nu100-30/PEI0,5%.

#### **1. 4. 4. Discussion**

La régénération des supports avec de l'acide nitrique est possible, car le pourcentage de plomb ou de mercure relargué est élevé.

Cependant cette étude met en évidence deux points importants :

- La désorption de la couche de polymère au cours d'un essai de dépollution : même si elle est faible, elle doit être évitée.

Il faudra donc probablement envisager de réticuler la couche de polymère, tout en laissant un grand nombre de fonctions amines libres.

- La régénération entraîne une désorption de la couche de polymère encore plus importante. Même si cela entraîne des résultats intéressants pour l'élimination du plomb, il faudra éviter ce phénomène : en utilisant des acides moins concentrés, des temps de contact moins longs (voire instantanés) ... Une étude sur l'évolution de la quantité de PEI adsorbé en fonction du pH de l'eau devra être envisagée.

Cependant, malgré les quelques aspects négatifs de ces essais régénération/recyclage, il apparaît que la régénération est possible, ainsi que le recyclage.

Et surtout, même avec une couche moins importante de polymère, le support reste très efficace pour l'élimination du plomb. Cela met en évidence l'importance de la conformation du polymère dans les pores des billes de silice, et l'accessibilité des ces pores. Une quantité de polymère trop importante limite l'adsorption du plomb et du mercure.

## **2. Elimination du pentachlorophénol**

### **2. 1. Présentation des essais**

Nous présentons les tous premiers essais qui ont été réalisés sur l'élimination du PentaChloroPhénol (PCP) de l'eau.

Comme pour les métaux lourds, tous les essais ont au moins été doublés, les résultats présentés sont donc des moyennes, établies avec une erreur de l'ordre de 5% (sur la valeur des concentrations des solutions traitées).

#### **2. 1. 1. Principe et mode opératoire**

##### ***Principe***

Les essais d'élimination du PCP en solution aqueuse ont également été réalisés en *batch*, en introduisant une masse fixée de support dans un volume déterminé de solution, dont la concentration en PCP est parfaitement connue.

Nos essais se sont limités à la réalisation des cinétiques d'adsorption pour de faibles concentrations initiales ( $C_0=10$  et  $C_0=22$ ppm). Nous avons choisi des concentrations inférieures à celles du plomb et du mercure car les normes concernant la teneur en PCP sont très sévères. Tous les essais ont été faits à température ambiante.

##### ***Préparation des solutions et des supports***

Le PCP utilisé (Aldrich) se présente sous forme de poudre. La solution de PCP n'a pas pu être préparée par dissolution directe du PCP dans l'eau distillée.

Même si la littérature indique une solubilité de l'ordre de 5ppm, la solubilisation de 2,5mg de PCP dans 500ml d'eau distillée (pH=5-6) s'est avérée impossible malgré une agitation prolongée de la solution (3 heures).

Nous avons donc transformé le PCP sous forme de phénolate par dissolution dans une solution d'hydroxyde de potassium (pH=12). Puis le pH est ramené à 7 avec une solution d'acide sulfurique concentré [7].

Deux solutions de PCP ont été préparées :

$$C_0=22\text{ppm et } C_0=10\text{ppm}$$

Comme pour les essais avec les métaux lourds, aucune précaution particulière n'a été prise avec les supports.

## ***Mode opératoire***

Toute la vaisselle utilisée est rincée à l'eau distillée.

- 30mg ( $\pm 0,2$ mg) de support sont introduits dans un erlen de 50ml. 10ml de solution de PCP sont ajoutés.
- L'erlen est placé sur un banc vibrant (1000tr/mn) pour mettre les supports en suspension.
- Le temps de contact varie entre 10mn et 24 heures.
- La séparation solide/liquide est réalisée par filtration.
- Le filtrat est récupéré et dosé immédiatement.
- Le dosage du filtrat a été effectué par spectroscopie UV.

### **2. 1. 2. Technique de dosage des PCP**

Le principe de la spectroscopie UV est basé sur l'excitation des molécules par un faisceau incident monochromatique (lampe au deutérium) .

Les essais ont été réalisés sur un spectromètre UV-Visible UVIKON 930 (Kontra Instruments) . Le spectre UV du PCP (solution  $C_0=10$ ppm) présente trois bandes d'adsorption :  $\lambda=319$ nm,  $\lambda=249$ nm,  $\lambda=219$ nm.

Ce spectre ainsi que les courbes d'étalonnage réalisées aux trois longueurs d'onde, sont présentés en annexe [Annexe 6, figure A6. 3, a et b] . C'est la courbe étalon à  $\lambda=319$ nm qui a été utilisée.

### **2. 1. 3. Choix des supports utilisés**

Comme pour le plomb et le mercure, nous avons travaillé avec les silices et les supports de granulométrie 30 $\mu$ m.

Une étude préliminaire a révélé que les silices vierges n'adsorbent pas le PCP.

Ce sont les supports à base de PEI et de P<sub>4</sub>VP qui adsorbent, de façon plus ou moins intense, le PCP.

Nous présentons donc les résultats obtenus pour ces supports, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2. 6. :

support	$\Gamma$ (mg/g)	$S_{spé}^{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	A (mg/m <sup>2</sup> )	h (Å)	$R_p$ (Å)	$V_p$ (ml/g)
Nu100-30/PEI5%	149,5	186	0,8	8	60	0,8
Nu1000-30/PEI5%	38	35	1,1	11	664,5	0,8
Nu100-30/P <sub>4</sub> VPA5%	153,5	217	0,7	7	64	0,7
Nu1000-30/P <sub>4</sub> VPA5%	40	40,5	1	10	779	0,7

Tableau 2.6. : caractéristiques des supports utilisés pour l'élimination du PCP

- $\Gamma$  (mg/g) : quantité de polymère adsorbé par gramme de support  
 $S_{spé}^{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) : surface spécifique des supports, mesurée par BET  
 $A$ (mg/m<sup>2</sup>) :  $\Gamma/S_{spé}^{BET}$   
 $h$  (Å) : épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé  
 $R_p$  (Å) : rayon poreux moyen des supports  
 $V_p$  (ml/g) : volume poreux des supports

Ces résultats sont des valeurs moyennes issues du tableau 2. 5. de la première partie de ce travail.

## 2. 2. Cinétiques d'adsorption

Elles sont réalisées suivant le mode opératoire présenté dans 2. 1. 1. , avec les caractéristiques suivantes :

- Solutions de PCP dans l'eau de concentrations initiales  $C_0=10$  et 22ppm. Le pH des solutions est de 7. La PEI ( $pK_a=7,5$  à 9,5) est sous forme non ionisée, la P<sub>4</sub>VP ( $pK_a(\text{pyridine})=5-6$ ) est probablement sous forme (partiellement) ionisée.
- Les temps de contact varient de 10/15mn à 24h.

Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe : quantité de PCP adsorbé par gramme de silice ou de support en fonction du temps, soit :  $q_e(\text{mg/g}) = f(\text{temps, mn})$  .

La valeur de  $q_e$  est calculée à partir de la concentration du surnageant (en ppm) , obtenue directement à partir des dosages en spectroscopie UV.

On exprime le pourcentage de PCP adsorbé. Il est évalué par rapport aux 10 ou 22ppm de PCP contenus dans les 10ml de solution, et mis en contact avec les 30mg de silice ou de support (soit 3,34 ou 7,34mg de PCP pour 1 gramme de support) .

## 2. 2. 1. Résultats : supports à base de PEI

Les **cinétiques d'adsorption** de ces supports (quantité de PCP adsorbé par gramme de support en fonction du temps) sont présentées dans la figure 2. 10. ( $C_0=22\text{ppm}$ ) :

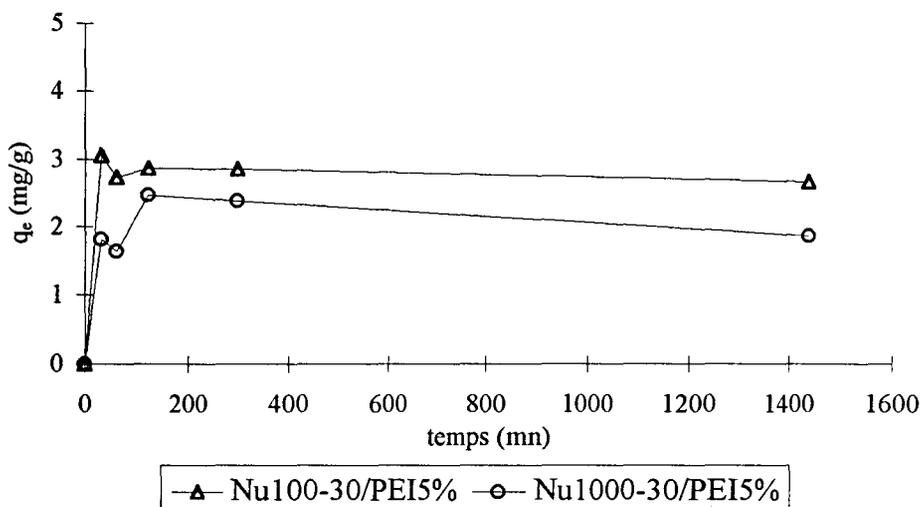


Figure 2. 10. : cinétiques d'adsorption du PCP, supports à base de PEI

- L'adsorption se fait rapidement.
- L'écart de comportement entre les deux supports n'est pas très important.
- On note une légère diminution de la quantité adsorbée au cours du temps, signe d'une légère désorption du PCP (ou du polymère) dans la solution.
- Au niveau du pseudo-plateau, les valeurs des quantités adsorbées sont :

\* **Nu100-30/PEI5%**( $C_0=22\text{ppm}$ ) :  $q_e=2,8\text{mg/g}$ , soit une adsorption de **38%** du PCP

\* **Nu1000-30/PEI5%**( $C_0=22\text{ppm}$ ) :  $q_e=2,3\text{mg/g}$ , soit une adsorption de **31%** du PCP

### 2. 2. 2. Résultats : supports à base de P<sub>4</sub>VP

Les cinétiques d'adsorption de ces supports (quantité de PCP adsorbé par gramme de support en fonction du temps) sont présentées dans la figure 2. 11. :

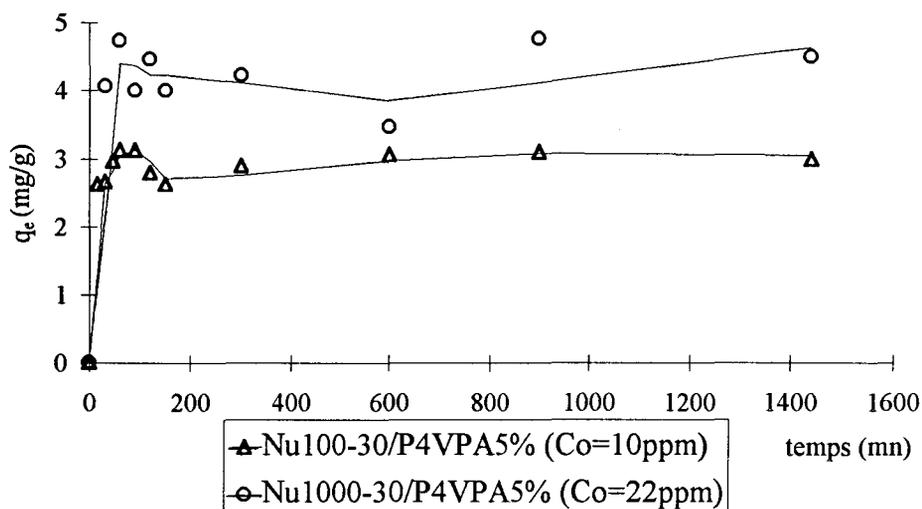


Figure 2. 11. : cinétiques d'adsorption du PCP, supports à base de P<sub>4</sub>VP

Comme pour les supports à base de PEI, l'adsorption se fait rapidement. Mais elle est plus importante :

- Les courbes tracées à partir des valeurs expérimentales indiquent qu'il y a une légère désorption du PCP dans la solution, au bout de 100-120mn.
- Au niveau du pseudo-plateau, les valeurs des quantités adsorbées (moyennes) sont :

\* Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5%(C<sub>0</sub>=10ppm) : q<sub>e</sub>=3mg/g, soit une adsorption de 90% du PCP

\* Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5%(C<sub>0</sub>=22ppm) : q<sub>e</sub>=4,3mg/g, soit une adsorption de 57,5% du PCP

### 2. 2. 3. Discussion

Les supports à base de PEI (PEI sous forme non ionisée) et surtout ceux à base de P<sub>4</sub>VP (P<sub>4</sub>VP sous forme partiellement ionisée) adsorbent le PCP.

Les courbes obtenues sont moins régulières que celles du plomb et du mercure.

De plus il y a parfois une légère désorption du PCP et/ou du polymère dans la solution au cours du temps.

De plus il y a parfois une légère désorption du PCP et/ou du polymère dans la solution au cours du temps.

Nous avons considéré les différentes valeurs des quantités adsorbées (moyennes) au pseudo-plateau ( $q_e$ ) afin de comparer les supports (Tableau 2. 7. ) .

Nous avons complété les résultats en évaluant les quantités de PCP adsorbé au bout de 24 heures pour les supports Nu100-30/P<sub>4</sub>VPA5% ( $C_0=22\text{ppm}$ ) , Nu1000-30/P<sub>4</sub>VPA5% ( $C_0=10\text{ppm}$ ) , Nu100-30/PEI5% ( $C_0=10\text{ppm}$ ) , Nu1000-30/PEI5% ( $C_0=10\text{ppm}$ ) .

support	$q_e$ (mg/g de support)		$q_e^*$ (mg/g de polymère)	
	$C_0=22\text{ppm}$ ( $q_0=7,34\text{mg/g}$ )	$C_0=10\text{ppm}$ ( $q_0=3,34\text{mg/g}$ )	$C_0=22\text{ppm}$	$C_0=10\text{ppm}$
	Nu100-30/PEI5% Nu1000-30/PEI5%	2,8 2,3	1 1,3	19 60,5
Nu100-30/P <sub>4</sub> VP5% Nu1000-30/P <sub>4</sub> VP5%	6,7 4,3	3 1,6	43,5 107,5	19,5 40

Tableau 2. 7. : capacités d'adsorption du PCP

$q_e, q_e^*$  (mg/g) : quantité de PCP adsorbé par gramme de support, de PEI ou de P<sub>4</sub>VP  
 $q_0$  (mg/g) : quantité initiale de PCP dans la solution, par gramme de support

Les supports à base de P<sub>4</sub>VP adsorbent le PCP de façon plus efficace que ceux à base de PEI.

Les quantités de PCP adsorbé par les supports à base de PEI ( $q_e$ ) sont comparables (Nu100 et Nu1000) . Quand on ramène ces valeurs au gramme de PEI adsorbé sur les supports ( $q_e^*$ ), ce sont les supports qui présentent les plus grands pores (Nu1000) qui sont les plus efficaces. Les quantités de PCP adsorbé ( $q_e$ ) par les supports à base de P<sub>4</sub>VP sont supérieures à celles adsorbées par les supports à base de PEI. Ce phénomène est à relier à la présence du cycle pyridine, qui présente une affinité pour les composés aromatiques.

Les valeurs de  $q_e$  indiquent que ce sont les supports de type Nu100 (présentant la plus grande quantité de P<sub>4</sub>VP adsorbée, en mg/g) qui adsorbent la plus grande quantité de PCP. La tendance s'inverse quand on ramène les valeurs au gramme de P<sub>4</sub>VP ( $q_e^*$ ) : les supports de type Nu1000 sont les plus performants.

On retrouve donc le même phénomène rencontré avec le plomb et le mercure : la taille des pores, soit leur accessibilité et la conformation du polymère adsorbé sont des paramètres importants pour l'adsorption du PCP. Cependant la P<sub>4</sub>VP présente une structure linéaire, elle recouvre les billes de silice de façon plus homogène que la PEI.

Il serait donc intéressant, à ce stade, de connaître la forme et la taille du complexe formé afin de mieux interpréter les phénomènes de diffusion du PCP dans les pores.

### **3. Références bibliographiques**

- [1] : Y. KAWAMURA, M. MISUHASHI, H. TARIBE, H. YOSHIDA, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **32**, 386 (1993)
- [2] : DEGREMONT, *Mémento Technique de l'Eau*, Tome 1 (Chap5 p331) , Ed. DEGREMONT (1989)
- [3] : Normes françaises AFNOR : NFT90-113 (1986) , NFT90-112 (1986) , T90-119 (1987)
- [4] : W. FRESENIUS, K.Q. QUENTIN, W. SCHNEIDER, *Water Analysis*, Ed. Springer-Verlag, Berlin (1988)
- [5] : L.H.J. LAJUNEN, *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*, Ed. The Royal Society of Chemistry (1992)
- [6] : M. PINTA, *Techniques de l'Ingénieur*, **10**, P2825 (1985)
- [7] : N.G. NOVYCADRI, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Grenoble (1993)

## Conclusion

L'objectif de cette deuxième partie était d'appliquer nos supports silice/polyamine au traitement des eaux.

Les polyamines que nous avons utilisées pour la synthèse de nos supports : la poly(éthylènimine) et la poly(4-vinylpyridine) ont des propriétés de complexation vis à vis de nombreux métaux, et la P<sub>4</sub>VP présente un cycle aromatique.

Nous avons donc appliqué nos supports à l'élimination de deux métaux lourds : le plomb et le mercure, et d'un polluant organique dérivé du phénol : le pentachlorophénol.

Les essais qui ont été réalisés constituent une étude préliminaire. Nous avons choisi des conditions d'essais très simples : essais *en batch*, pH des solutions traitées constant, ...

### *Elimination du plomb et du mercure*

Ce sont les supports à base de PEI qui se sont révélés être efficaces.

- Les cinétiques d'adsorption ont montré que les supports sont efficaces dès les premières minutes de contact entre les supports et les solutions à traiter. Ces résultats sont donc encourageants en vue de futurs essais sur colonne.
- Les isothermes d'adsorption ont confirmé le pouvoir adsorbant de nos supports et ont permis d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation  $Q_0$  (sauf pour le système Nu100-30/PEI5% / mercure) .
- Le modèle de Langmuir a pu être appliqué aux trois systèmes Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5% / plomb, Nu1000-30/PEI5% / mercure. Les valeurs des capacités d'adsorption à saturation suivant ce modèle ( $Q_{OL}$ ) sont comparables aux valeurs expérimentales ( $Q_0$ ) .
- Le modèle de Freundlich a été appliqué au système Nu100-30/PEI5% / mercure. Mais pour ce système la saturation n'a pas été atteinte.

Tous les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la taille des pores des supports et de la quantité de polymère adsorbé ( $\Gamma$ , mg/g) sur la capacité de nos supports à adsorber le plomb et le mercure.

En effet, si on compare les quantités de plomb (de mercure) adsorbé par gramme de support et par gramme de PEI :

- Les quantités de plomb (de mercure) adsorbé *par gramme de support* sont supérieures (égales) pour les supports de type Nu100, c'est à dire ceux présentant la plus grande quantité de PEI adsorbé.

- Quand on ramène ces valeurs au **gramme de PEI** :

\* Les quantités de plomb (de mercure) adsorbé sont supérieures pour les supports de type Nu1000, c'est à dire ceux présentant les plus grands pores.

\* Dans le cas des supports de type Nu100, les quantités adsorbées sont plus élevées pour ceux à base de PEI0,5% (mais elles restent inférieures à celles des supports de type Nu1000) .

La **taille des pores** joue donc un rôle dans l'adsorption : des grands pores ou des pores moins remplis de PEI (comme les supports Nu100-30/PEI0,5% par rapport aux Nu100-30/PEI5%) facilitent la diffusion du plomb et du mercure au sein des supports.

La **quantité de polymère** est également un paramètre important, cependant il est délicat de considérer les épaisseurs moyennes de la couche de polymère adsorbé pour comparer les supports.

En fait, compte tenu des résultats de la 1<sup>ère</sup> partie de ce travail, on imagine que la surface des supports à base de PEI (de structure branchée) est recouverte d'amas de PEI, plus ou moins localisés. Ces amas contiennent les sites d'adsorption du plomb et du mercure (les silices vierges n'adsorbent pas) , soit les atomes d'azote.

Ces amas sont plus accessibles (au plomb et au mercure) quand ils recouvrent les silices de plus grands pores (Nu1000) et dans le cas des supports à base de PEI0,5% (amas plus "dispersés" à la surface des billes, donc moins enchevêtrés) .

Les valeurs des quantités adsorbées à saturation ( $Q_0$ , en mg par gramme de support) sont faibles par rapport à celles relevées dans la littérature, mais elles deviennent comparables voire plus élevées dès qu'on les ramène au gramme de PEI ( $Q_0^*$ ) .

De plus nos supports présentent l'avantage d'être assez résistants d'un point de vue mécanique, d'être constitués de particules bien sphériques, de pouvoir être préparés facilement, et semblent pouvoir être régénérés facilement.

On note que les résultats obtenus sont meilleurs dans le cas de l'élimination du mercure. Ce résultat était prévisible car l'étude bibliographique a montré que l'atome d'azote présente une plus grande affinité pour le mercure que pour le plomb.

### ***Elimination du PCP***

Les supports à base de PEI et de P<sub>4</sub>VP adsorbent tous les deux le PCP.

Les cinétiques d'adsorption ont montré que les supports adsorbent très rapidement le PCP, dès les premières minutes de contact entre les supports et les solutions à traiter.

Comme on s'y attendait, ce sont les supports à base de P<sub>4</sub>VP qui présentent les plus grandes valeurs de la quantité de PCP adsorbé ( $q_e$ ) .

De plus, on retrouve la même influence de la taille des pores sur la capacité d'adsorption du PCP, car les valeurs de  $q_e$  sont plus élevées pour les supports de type Nu1000 dès qu'on les ramène au gramme de P<sub>4</sub>VP ( $q_e^*$ ) .

La P<sub>4</sub>VP, à la différence de la PEI, semble présenter une configuration plus étendue à la surface des billes. Il serait donc intéressant de connaître le mécanisme d'adsorption entre la P<sub>4</sub>VP et le PCP ainsi que la forme et la taille du complexe formé.

A ce stade, il serait judicieux de réaliser les isothermes d'adsorption, notamment avec les supports à base de P<sub>4</sub>VP, afin de déterminer les capacités d'adsorption à saturation du PCP de ces supports. L'étude des supports avec une moins grande quantité de P<sub>4</sub>VP adsorbée serait également intéressante.

Ensuite, pour l'élimination du plomb, du mercure et du PCP, il sera indispensable de réaliser d'autres isothermes avec des concentrations initiales plus faibles, afin de se rapprocher des valeurs limites imposées par les normes.

Il faudra également réaliser des études en fonction du pH (car la PEI et la P<sub>4</sub>VP sont des polybases) , travailler avec différents sels afin d'évaluer l'influence du contre-ion, mettre au point la régénération ...

## **Conclusion Générale**

---

## Conclusion Générale

Notre étude avait deux objectifs : étudier l'adsorption de polyamines sur des billes de silice poreuse, et évaluer la capacité de ces supports "silice/polyamine" à éliminer de l'eau des polluants tels que le plomb, le mercure et le pentachlorophénol.

Les billes de silice poreuse sont des billes utilisées comme phase stationnaire en chromatographie liquide. Nous avons mis en évidence des caractéristiques différentes de celles annoncées par le fournisseur (surface spécifique, rayon poreux moyen, diamètre des billes ...) . De plus, les courbes de répartition des pores pour les silices vierges ont révélé l'hétérogénéité de la distribution des pores pour les billes de type Nu1000 et Nu100.

Les deux polyamines utilisées dans la préparation des enrobages sont la poly(éthylènimine) , polyamine commerciale dont nous avons mis en évidence la structure branchée, et la poly(4-vinylpyridine) , polyamine linéaire que nous avons synthétisée.

L'enrobage des billes de silice par les polyamines, à l'origine de la couche de polymère adsorbé, est une méthode simple, facile à mettre en œuvre.

Les isothermes d'adsorption de la PEI et de la P<sub>4</sub>VP sur les Nu100 et Nu1000 sont de type haute-affinité. Nous avons fixé nos conditions d'enrobage pour nous situer au niveau du plateau des isothermes.

**La texture poreuse** des billes a une influence sur l'adsorption de la PEI et de la P<sub>4</sub>VP.

Les courbes de répartition des pores des supports de type Nu1000 montrent que les macropores sont peu affectés, mais celles des supports de type Nu100 révèlent une structure poreuse modifiée, due au tapissage et au remplissage des mésopores.

En outre, les observations microscopiques indiquent que les billes de silice présentent une structure poreuse corpusculaire (caractéristique d'un processus de fabrication de type sol-gel) . Nous avons mis en évidence, pour un même lot de billes, des billes avec des petits pores et des billes avec des grands pores. Il existe même certaines billes qui présentent des zones avec des petits pores cohabitant avec des zones avec des grands pores.

Cette texture poreuse hétérogène conditionne l'adsorption des polymères : les billes avec les petits pores adsorbent "beaucoup" de polymère, alors que celles avec les grands pores adsorbent "peu" (voire pas du tout) de polymère.

Le paramètre  $\Gamma$  (quantité de polymère adsorbé en mg par gramme de support) , que l'on considère comme l'un des paramètres caractéristiques des enrobages, n'est en fait qu'une valeur moyenne. Il en est de même pour l'épaisseur moyenne de la couche de polymère adsorbé.

De plus, les billes de silice vierge Nu1000 sont assez fragiles du fait de leur structure corpusculaire. L'enrobage les abîme davantage, on remarque de nombreuses billes enrobées écrasées, fissurées ...

L'étude de l'**interface polymère/silice** révèle que l'adsorption de la PEI et de la P<sub>4</sub>VP se fait par deux types de populations de polymère : le polymère "chimisorbé" et le polymère "physisorbé".

Conformément à la littérature, dans le cas des billes avec une faible quantité de polymère adsorbé (cas des Nu100-30/PEI0,5% et Nu100-30/P<sub>4</sub>VP0,5%) , c'est le polymère "chimisorbé" (sous forme de trains) qui prédomine.

Quand la quantité de polymère adsorbé augmente (cas des Nu100-30/PEI5% et Nu100-30/P<sub>4</sub>VP5%) , la contribution du polymère "physisorbé" augmente (boucles, queues, et multicouches) , aux dépens de celle des trains.

Les silanols sont bien les principaux sites d'adsorption (formation de liaisons de type hydrogène entre les silanols et les fonctions amines des polymères) . Cependant on a mis en évidence d'autres types de liaisons ainsi que l'intervention du squelette du polymère.

**La nature et la structure du polymère** influent également sur le phénomène d'adsorption.

Dans le cas de la PEI, les billes de Nu100 ne sont pas complètement passivées : il reste des silanols en surface des billes.

De plus les pores (des Nu100) ont tendance à se remplir de façon mécanique, par empilement de plusieurs couches.

Nous avons relié ces tendances à la conformation branchée de la PEI, qui l'empêche de s'étaler. La PEI forme probablement des amas (plus ou moins localisés) à la surface des billes.

Dans le cas de la P<sub>4</sub>VP, la surface des Nu100 est bien passivée. Les pores se remplissent de façon plus uniforme. Cela est probablement lié à la structure linéaire de la P<sub>4</sub>VP.

De plus, la P<sub>4</sub>VP est mieux ancrée à la surface de la silice que la PEI : elle présente en général de plus grandes quantités adsorbées et elle est moins sensible à la désorption que la PEI. Cette meilleure stabilité et homogénéité de la couche adsorbée peut être reliée à la structure linéaire mais aussi aux interactions spécifiques entre le noyau pyridine et les silanols (autres que des liaisons de type hydrogène) .

Ayant une connaissance approfondie de nos supports silice/polyamine, nous les avons appliqués au **traitement des eaux**.

Nos essais (préliminaires) ont montré que ce sont les supports à base de PEI qui adsorbent le plomb et le mercure. Le PCP est adsorbé par les supports à base de P<sub>4</sub>VP, et dans une plus faible mesure par ceux à base de PEI.

Les cinétiques d'adsorption sont rapides, permettant d'envisager par la suite des essais sur colonnes.

Les isothermes d'adsorption (pour le plomb et le mercure) permettent d'évaluer des valeurs de capacité d'adsorption à saturation non négligeables (même si on n'atteint pas celles des adsorbants classiques) .

Nous avons pu appliquer le modèle de Langmuir aux trois isothermes des systèmes Nu100-30/PEI5% et Nu1000-30/PEI5% / plomb, et Nu1000-30/PEI5% /mercure. Nous avons utilisé le modèle de Freundlich pour décrire l'isotherme du système Nu100-30/PEI5% / mercure, mais la saturation n'a pas été atteinte.

Les résultats obtenus pour les trois polluants mettent en évidence l'importance du polymère adsorbé sur les billes, car les silices vierges n'adsorbent pas le plomb, le mercure et le PCP

Mais ils révèlent surtout la grande influence de la taille des pores et de la conformation du polymère dans ces pores sur la capacité d'adsorption.

En effet, les quantités de polluants adsorbés par gramme de support ( $q_e$ ) et les valeurs des capacités d'adsorption à saturation ( $Q_0$ ) sont toujours supérieures (ou égales) pour les supports présentant les plus grandes quantités de polymère adsorbé.

Cependant, dès que l'on ramène les valeurs de  $q_e$  et de  $Q_0$  au gramme de polymère adsorbé sur silice (soit  $q_e^*$  et  $Q_0^*$ ), la tendance s'inverse : ce sont les supports qui présentent les plus grands pores qui sont les plus efficaces pour adsorber le plomb, le mercure et le PCP.

Mais ce sont aussi les supports qui présentent les sites d'adsorption les plus accessibles, c'est à dire quand le polymère n'est pas trop enchevêtré, surtout pour la PEI qui forme probablement des amas à la surface des billes (présence de nombreuses boucles et queues) .

Nous avons donc montré que nos supports peuvent être efficaces pour l'élimination du plomb, du mercure et du pentachlorophénol. Mais nous n'avons présenté qu'une étude préliminaire.

Dans la suite il sera intéressant de réaliser les isothermes d'adsorption pour les supports à base de  $P_4VP$  vis à vis du PCP.

D'autre part, il faudra travailler avec des concentrations plus faibles, de l'ordre du ppm afin de se rapprocher des limites fixées par les normes.

IL faudra également faire des études en fonction du pH, car la PEI et la  $P_4VP$  sont des polybases, travailler avec différents sels afin d'étudier l'influence du contre-ion, essayer de comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de l'adsorption entre les polluants plomb, mercure et PCP et la PEI et la  $P_4VP$  ...

## **Annexes**

<b>Annexe 1 : Viscosité capillaire .....</b>	<b>I</b>
<b>Annexe 2 : Techniques expérimentales de caractérisation du système poreux .....</b>	<b>II</b>
<b>Annexe 3 : Volume poreux des Nu100 et répartition des pores des Nu1000 .....</b>	<b>III</b>
<b>Annexe 4 : Photographies MEB : silices et supports .....</b>	<b>VI</b>
<b>Annexe 5 : Images X : supports à base de PEIQ.....</b>	<b>VII</b>
<b>Annexe 6 : Courbes d'étalonnage : dosages plomb, mercure, et pentachlorophénol.....</b>	<b>VIII</b>

## Annexe 1 : Viscosité capillaire

La viscosité des solutions de macromolécules dépend des formes et des dimensions des molécules en solution.

En 1906, Einstein a établi que dans le cas de particules sphériques, impénétrables au solvant, on avait :

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2,5 \cdot \phi) \quad (\text{A1})$$

$\eta, \eta_0$  : viscosité de la solution, du solvant

$\phi$  : fraction volumique de la solution occupée par des particules compactes de soluté

La loi d'Einstein (A1) a été étendue aux particules ellipsoïdales par Simha :

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \gamma \cdot \phi) \quad (\text{A2})$$

$\gamma$  : paramètre fonction du rapport des axes de l'ellipsoïde

Comme il est difficile de mesurer directement  $\phi$ , la fraction volumique de la solution occupée par des particules compactes de soluté, la viscosité réduite  $\eta_R$  est introduite, dans laquelle intervient la concentration  $c$  des molécules (g/ml) .

$$\eta_R = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = \frac{\eta_{\text{spé}}}{c} \quad (\text{A3})$$

$\eta_{\text{spé}}$  : viscosité spécifique

L'extrapolation de la viscosité réduite à une concentration nulle fournit la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \quad (\text{A4})$$

$c \rightarrow 0$

Dans le cas des polymères synthétiques, il existe des relations semi-empiriques qui relient la masse moléculaire moyenne  $\bar{M}$  (en nombre ou en poids, suivant les techniques d'évaluation de  $K$  et  $a$ ) du soluté à la viscosité intrinsèque :

$$\text{Relation de Mark-Houwink : } [\eta] = K \cdot \bar{M}^a \quad (\text{A5})$$

$K, a$  : paramètres fonctions du solvant, de la température et du polymère

Expérimentalement, on mesure une grandeur physique directement proportionnelle à la viscosité. Dans les viscosimètres capillaires (de type UBBELHODE) le temps d'écoulement  $t$  d'un volume déterminé de solution est directement proportionnel à la viscosité de la solution :  $\eta = K \cdot t$ , ce qui permet d'accéder aux viscosités réduite (spécifique) et intrinsèque.

## Annexe 2 : Techniques expérimentales de caractérisation du système poreux

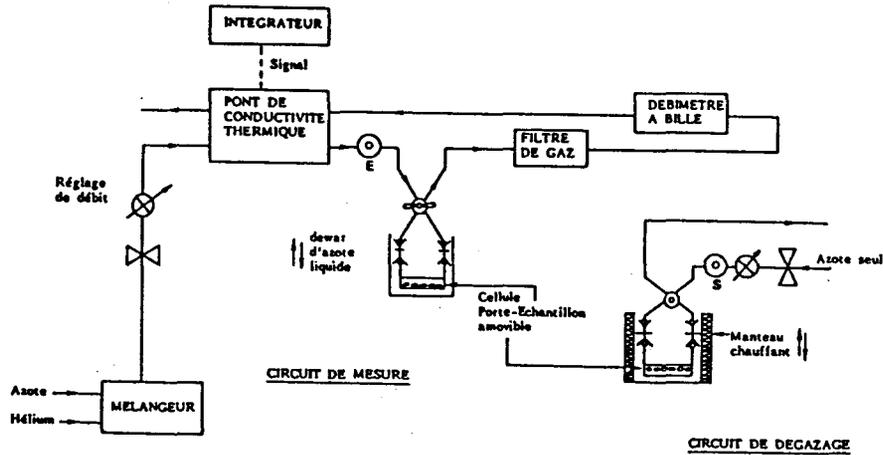


Figure A2. 1. : schéma de principe du chromatographe QUANTASORB JUNIOR

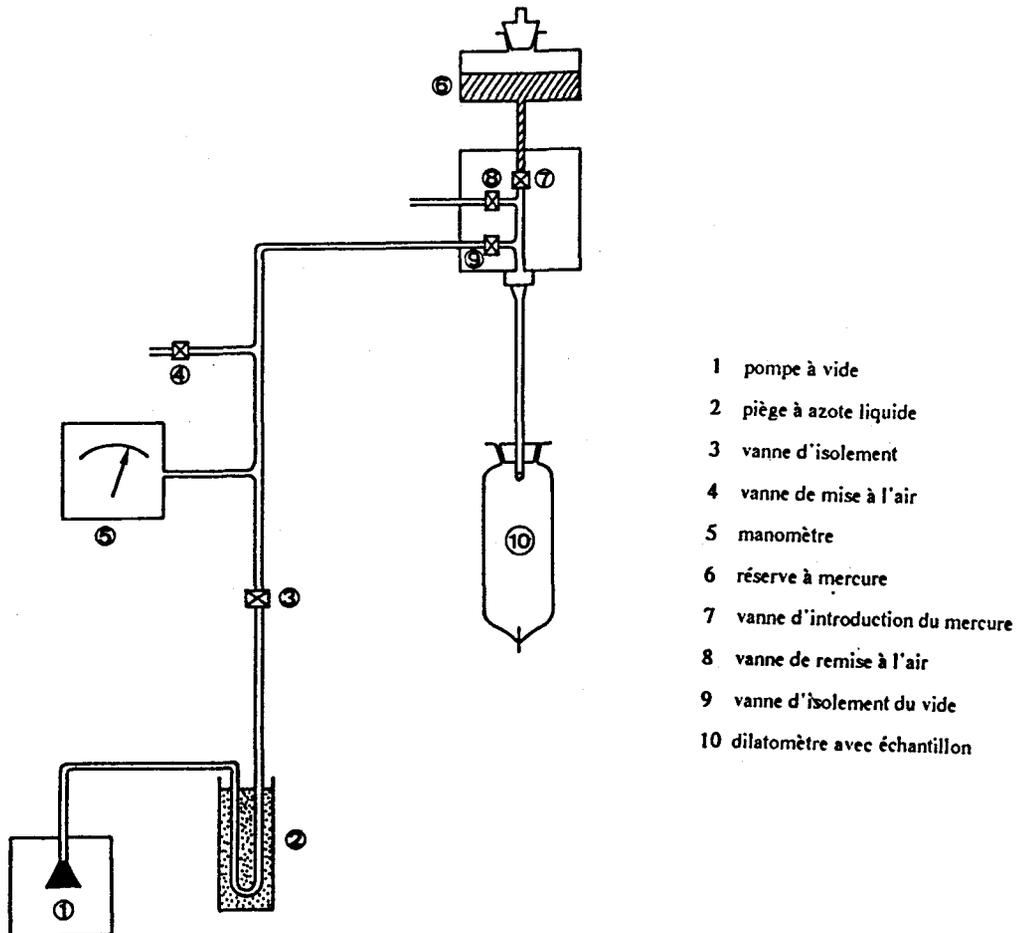


Figure A2. 2. : schéma de principe du porosimètre à mercure CARLO-ERBA

## Annexe 3 : Volume poreux des Nu100 et répartition des pores des Nu1000

*Evolution du volume poreux cumulé : silices et supports Nu100*

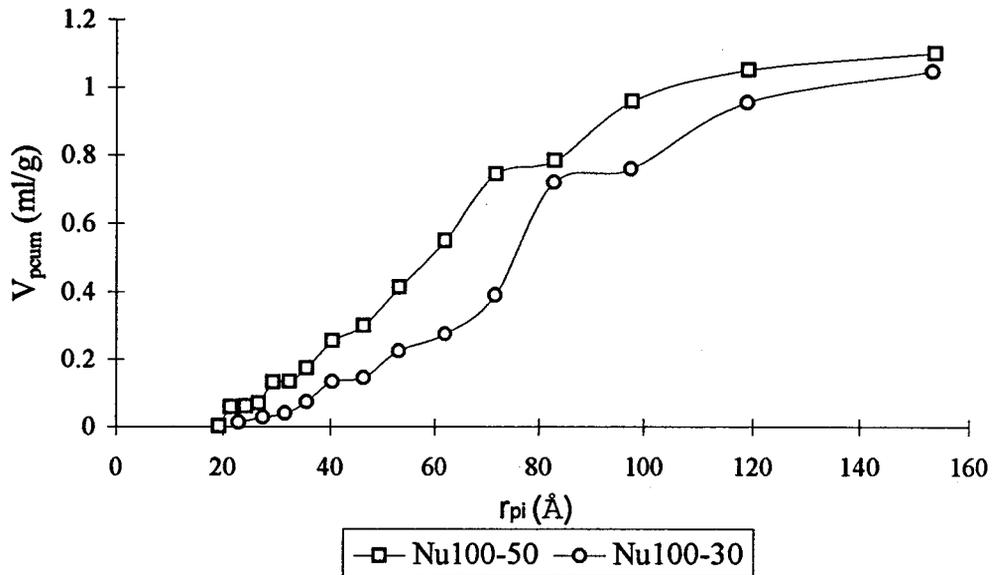


Figure A3. 1. : évolution des volumes poreux cumulés, silices vierges Nu100

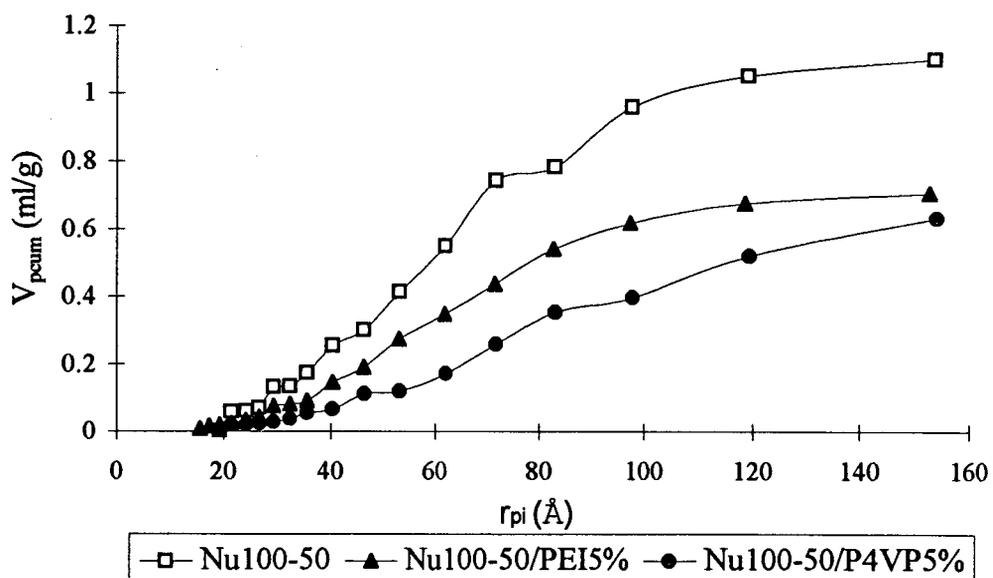


Figure A3. 2. : évolution des volumes poreux cumulés, silices et supports Nu100-50

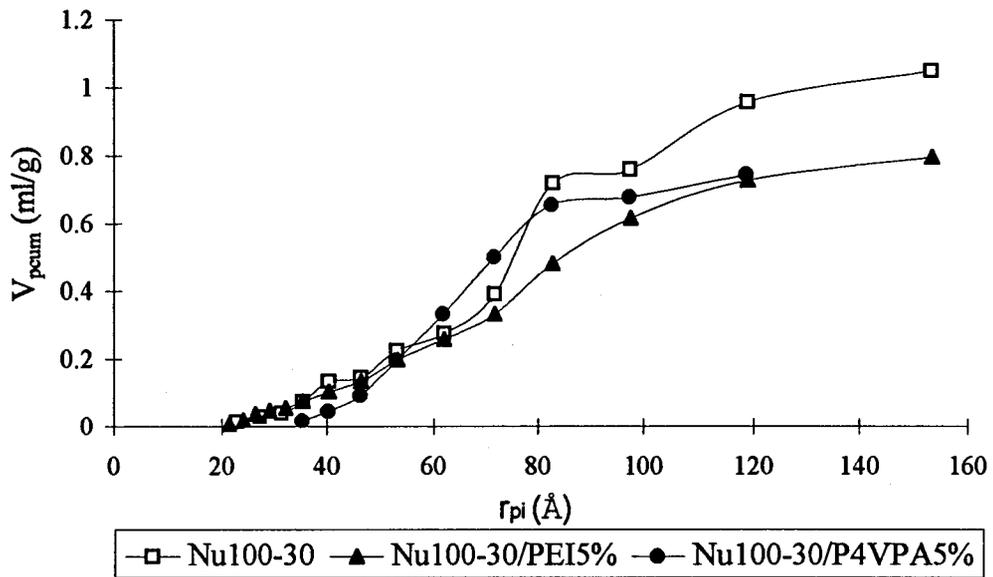


Figure A3. 3. : évolution des volumes poreux cumulés, silices et supports Nu100-30

**Distribution des rayons poreux : silices et supports Nu1000**

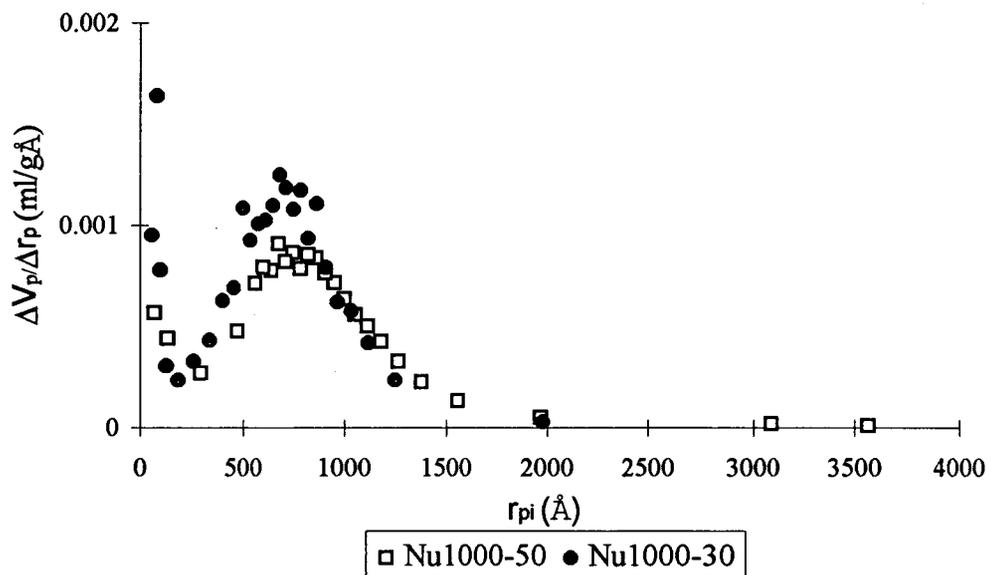


Figure A3. 4. : distribution des rayons poreux, silices vierges Nu1000

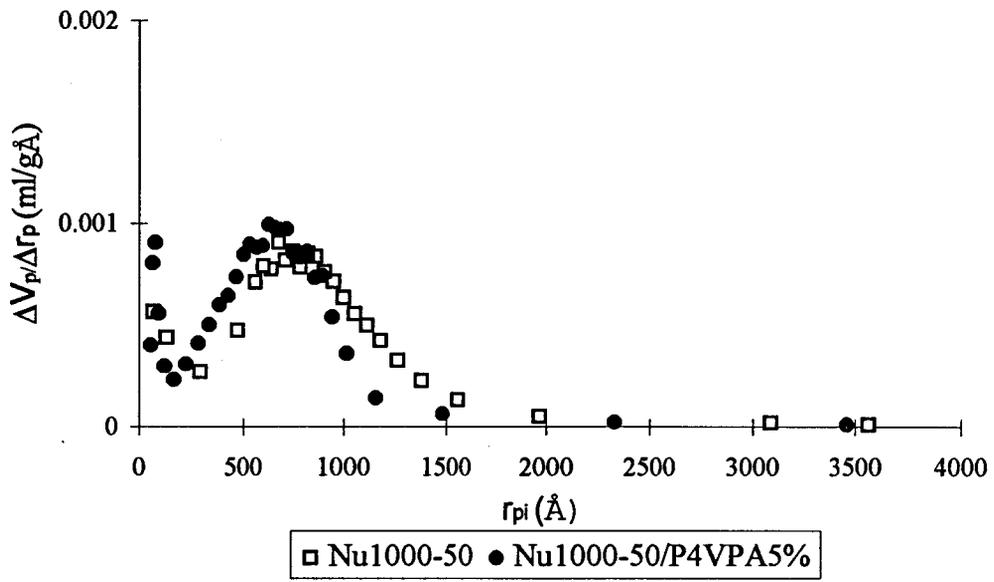


Figure A3. 5. : distribution des rayons poreux, silices et supports Nu1000-50

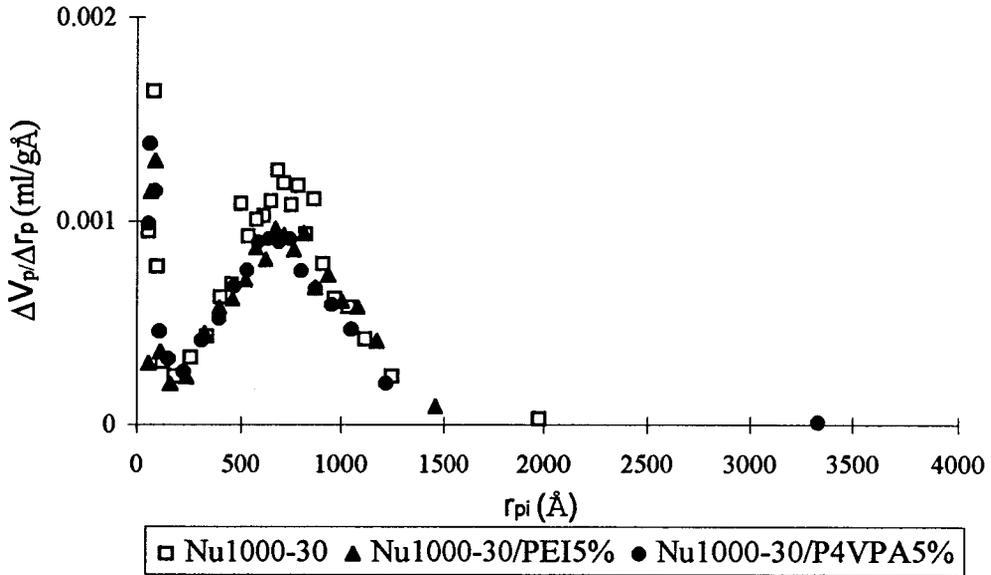
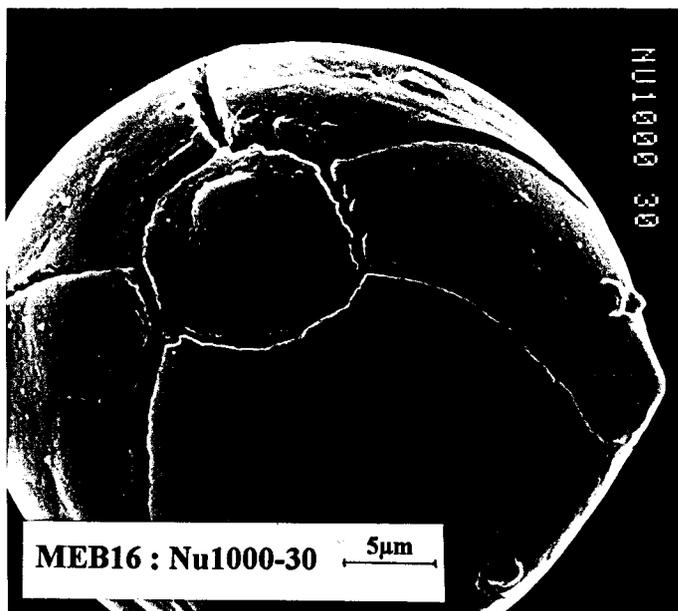
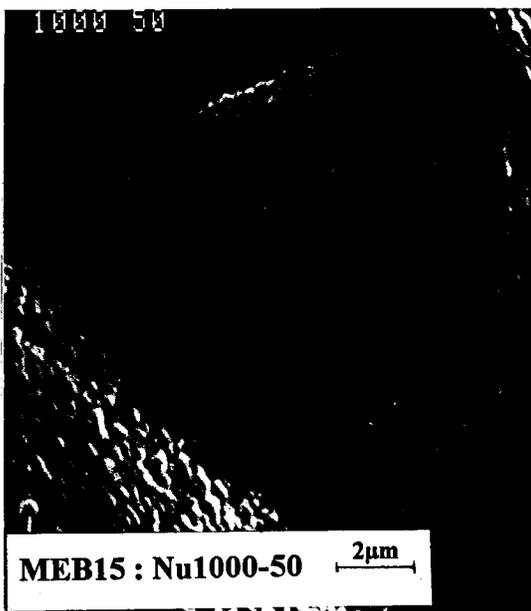
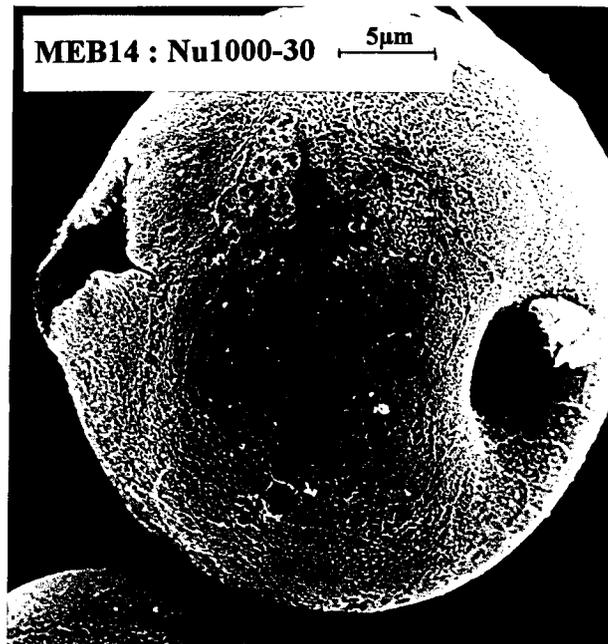
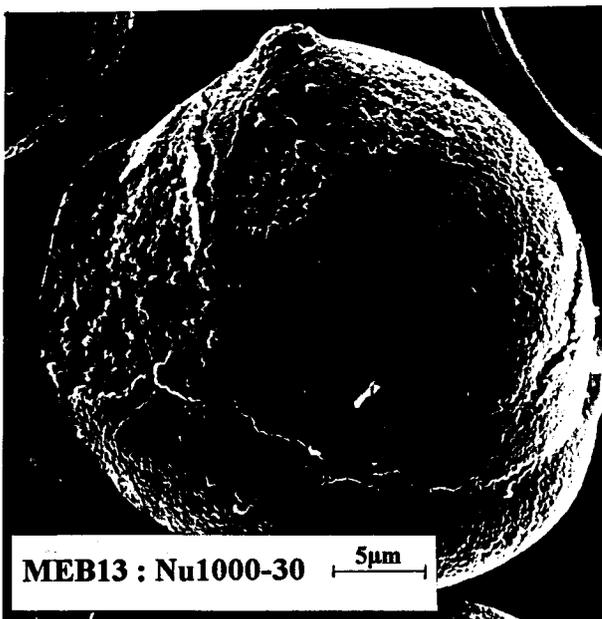
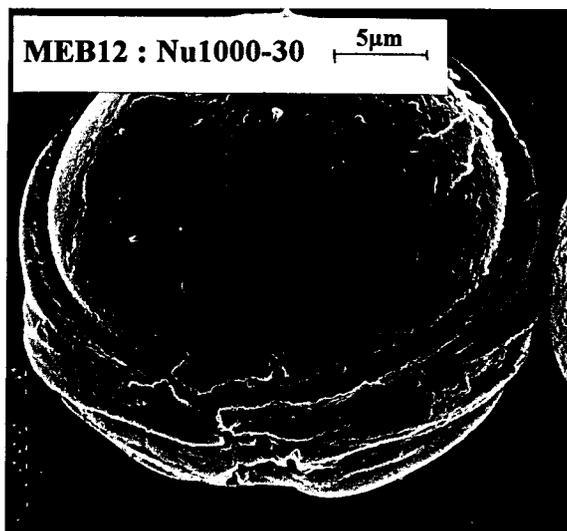
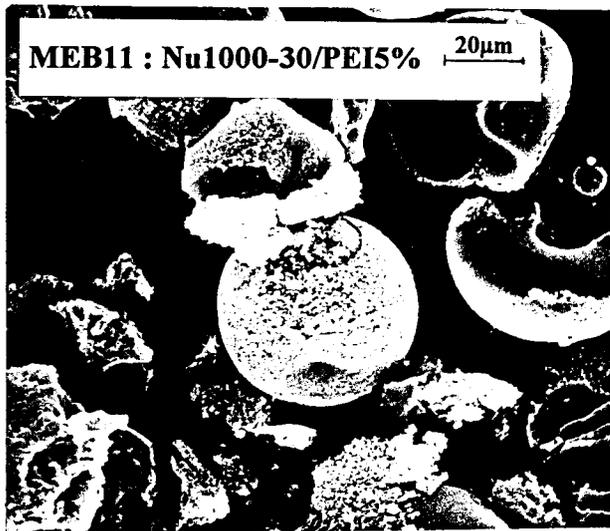
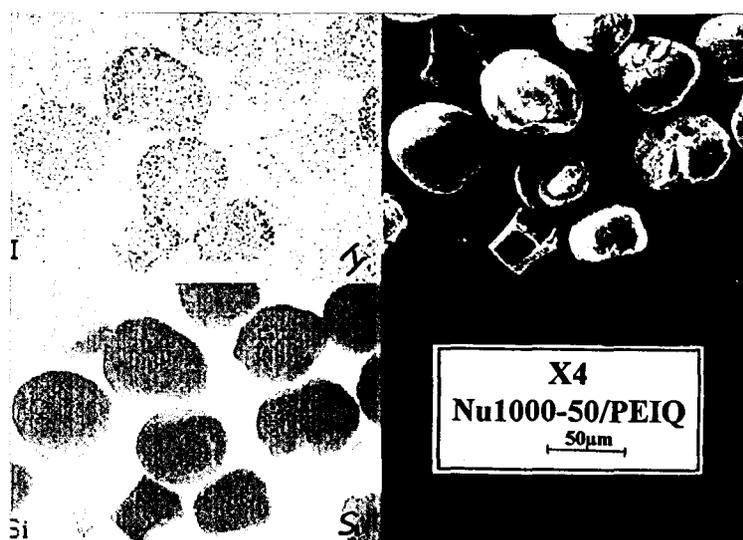
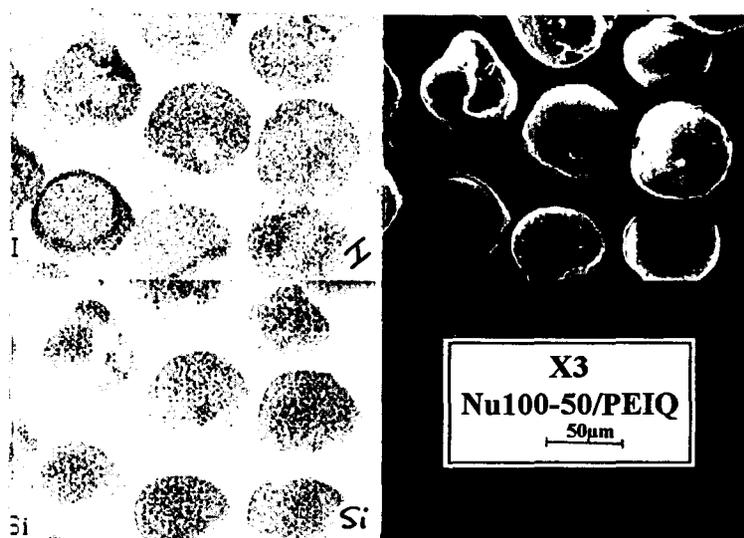


Figure A3. 6. : distribution des rayons poreux, silices et supports Nu1000-30

# Annexe 4 : Photographies MEB : silices et supports



## Annexe 5 : Images X : supports à base de PEIQ



*Figure A5. 1 : Images X des supports à base de PEIQ  
Répartition des billes, I : signal de l'iode, Si : signal du silicium  
X3 : Nu100-50/PEIQ, X4 : Nu1000-50/PEIQ*

## Annexe 6 : Courbes d'étalonnage : dosages plomb, mercure et pentachlorophénol

*Courbes d'étalonnage : dosage du plomb, spectrométrie d'absorption atomique*

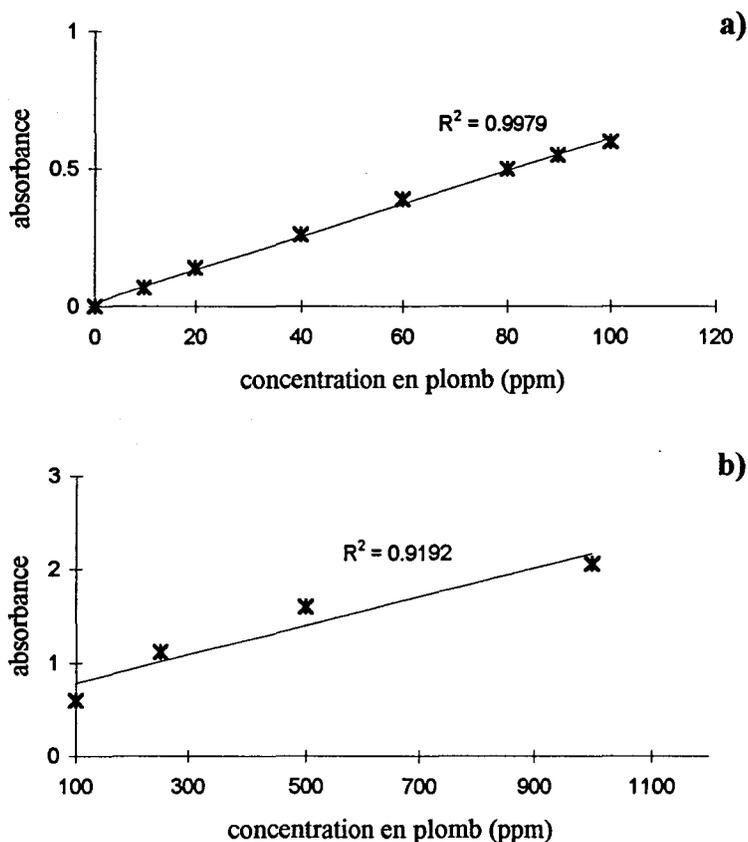
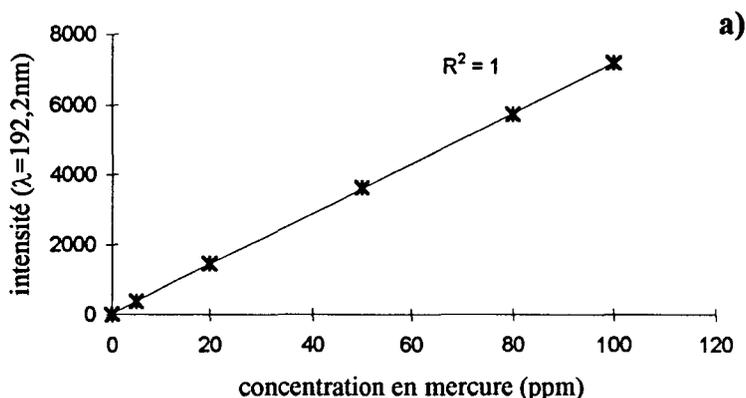


Figure A6. 1. : courbes d'étalonnage pour le dosage du plomb  
a) 10-100ppm, b) 100-1000ppm

*Courbes d'étalonnage : dosage du mercure, spectrométrie d'émission atomique*



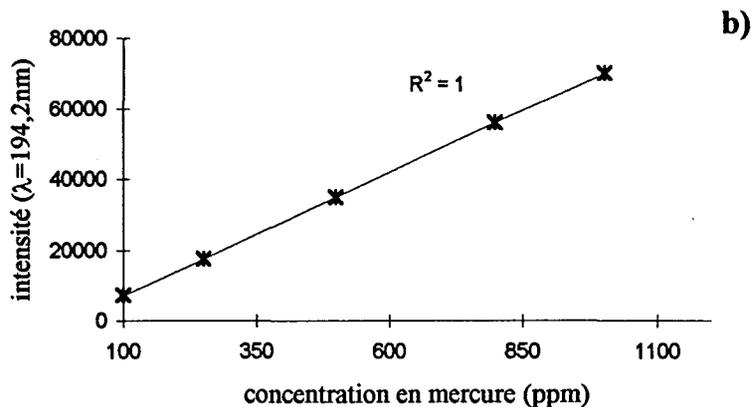


Figure A6. 2. : courbes d'étalonnage pour le dosage du mercure  
a) 10-100ppm, b) 100-1000ppm

**Courbes d'étalonnage : dosage du PCP, spectrométrie UV**

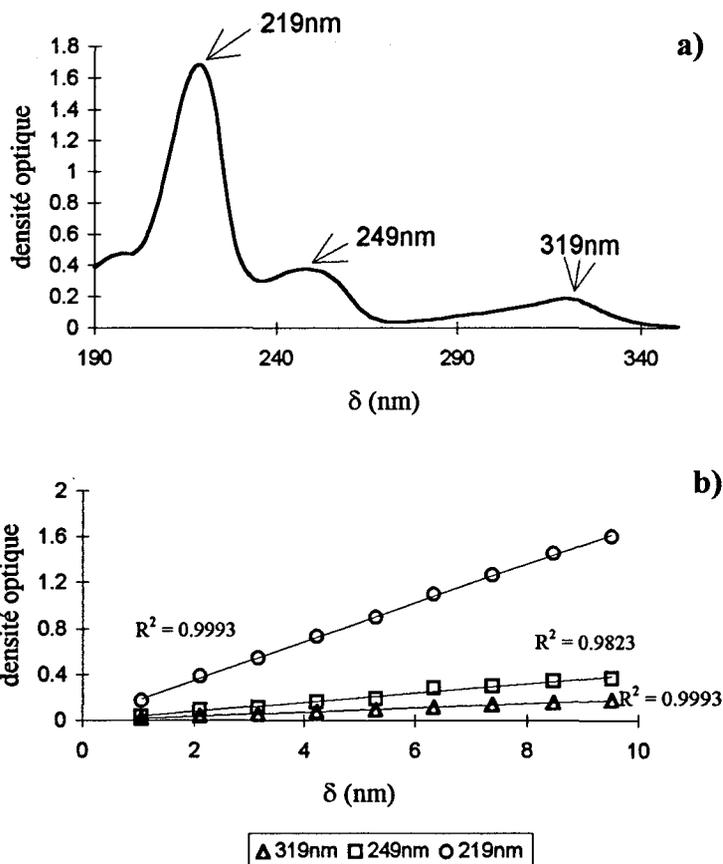


Figure A6. 3. : spectre UV du PCP (a) et courbes d'étalonnage (b)

