

Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur des membranes polymères à base de poly (vinyl alcool) / β -cyclodextrine

D. Ghemati*, D. Aliouche

Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères, F.S.I. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 35000, Algérie.

*Corresponding author: ghemati_d@yahoo.fr

ARTICLE INFO	ABSTRACT/RESUME
Article History:	Abstract : <i>The main objective of this work is the adsorption study of aromatic pollutants: 2-chlorophenol, 2-nitrophenol on membranes based on polyvinyl alcohol polymers modified with cyclodextrin. The polyvinyl alcohol-based membranes crosslinked with glutaraldehyde (PVA / GA) were prepared, then the incorporation of β-cyclodextrin in these membranes ((PVA / GA / β-CD) to different compositions (2, 4, 6, 8% β-CD) was realized. The synthesis was confirmed by infrared spectroscopic analysis (FTIR) and the behavior of the swelling of the membranes was studied by measuring the water retention. The equilibrium adsorption experiments of phenolic compounds: 2-chlorophenol, 2-nitrophenol, phenol, were carried out in aqueous solutions with an equilibrium time of 24 hours. The adsorption results of pollutants at different pH indicate that adsorption increases with increasing levels of β-CD in PVA membranes, and the maximum adsorption capacity is obtained at pH < pKa; The difference in adsorption capacity is due to the difference of the structure, the nature of the substituent and the pKa as well as the polarity. Finally, the negative value of the free energy ΔG_{ads} indicates a physical adsorption, with possibility of regeneration of material, the adsorption isotherms indicate that the Freundlich model is more appropriate.</i>
Key Words :	Résumé : <i>L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'adsorption des polluants aromatiques: 2-chlorophénol, 2-nitrophenol sur des membranes à base des polymères polyvinylalcool modifiées par la cyclodextrine. Pour cela des membranes à base de polyvinylalcool réticule avec le glutaraldehyde (PVA/GA) ont été préparés, puis l'incorporation de la β-Cyclodextrine dans ces membranes ((PVA / GA / β-CD) à différentes compositions (2, 4, 6, 8% β-CD) a été réalisé. La synthèse a été confirmée par analyse spectroscopique infra rouge (FTIR). Et le comportement du gonflement des membranes a été étudié. Enfin, Les expériences d'adsorption des composés phénoliques ont été réalisées dans des solutions aqueuses. Les résultats d'adsorption à différent pH indiquent que le maximum de la capacité d'adsorption est obtenu à pH < pKa ; cela est due à la différence de leur structure, la nature de substituant et le pKa ainsi que la polarité. Enfin, la valeur négative de l'énergie libre ΔG_{ads} indique une adsorption physique, avec possibilité de régénération de matériau, les isothermes d'adsorption indiquent que le model de Freundlich est plus approprié.</i>
2-chlorophenol; 2-nitrophenol; Polyvinyl alcohol; Cyclodextrin ; Adsorption	
Mots clés :	
2-chlorophenol ; 2- nitrophenol ; Polyvinylalcool ; Cyclodextrine ; Adsorption.	

I. Introduction

Les dérivés phénoliques sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique sont remplacés par des atomes comme le chlore.

La toxicité des dérivés phénoliques dépend du pH: en milieu acide, ils sont sous forme moléculaire plus toxiques et entraînent ainsi la destruction des membranes biologiques. En milieu neutre ou basique, ils sont peu toxiques à cause de la prédominance de la forme ionique. Une fois introduits dans l'environnement, les dérivés phénoliques se retrouvent en grande partie dans les eaux [1]. De nombreuses méthodes ont été développées pour le traitement des eaux polluées par le phénol et ses dérivés tels que le 2-chlorophenol, 2-nitrophenol, l'hydroquinone. Toutefois, l'adsorption s'avère la technique de choix pour l'élimination de ce polluant.

L'avantage majeur de cette technique est sa possibilité d'employer plusieurs types d'adsorbant [2,3]. L'adsorption des polluants organiques sur des polymères modifiés par la cyclodextrine est une technique efficace grâce à leur faible coût, et leur grande sélectivité [4].

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques issus de la dégradation enzymatique de l'amidon [5]. Elles sont bien connues en chimie supramoléculaire pour leur capacité à former des complexes d'inclusion (type hôte-invité) avec plusieurs classes des composés comprenant les molécules actives [6-8]. Les cyclodextrines possèdent la forme d'un cône tronqué avec un contour extérieur hydrophile et une cavité intérieure hydrophobe; celle-ci est de forme toroïdale, apolaire et riche en électrons, avec un diamètre interne de 5 ; 6 et 8 Å selon le type respectivement [9]. La capacité des cyclodextrines à faciliter l'inclusion des molécules chimiques peut être exploitée pour obtenir de nouveaux matériaux avec des performances particulières. L'Alcool Polyvinylique (PVA) est un polymère polaire et hydrophile qui est fréquemment utilisé dans plusieurs domaines d'applications [10]. La large application de PVA est due à son faible coût, transformation facile et formation des membranes avec des bonnes propriétés [11-13].

Dans ce travail des membranes à base de polyvinylalcool réticule avec le glutaraldehyde (PVA/GA) ont été préparés, puis l'incorporation de la β -Cyclodextrine dans ces membranes ((PVA / GA / β CD) à différentes compositions de cyclodextrine (2, 4, 6, 8% β -CD) a été faite. La synthèse des membranes a été confirmée par analyse spectroscopique infra rouge (FTIR). Et les propriétés du gonflement des membranes ont été déterminées par mesure de la rétention d'eau. Enfin, Les expériences d'adsorption d'équilibre des composés phénoliques ont été réalisées dans des

solutions aqueuses avec un temps d'équilibre de 24 heures.

II. Procédure expérimentale

II.1. Méthode de synthèse

Un mélange de PVA et de β Cyclodextrine est dissous dans une quantité connue de l'eau chaude, le mélange est soumis à une agitation magnétique à 363 K pendant 2 h, une solution transparente a été obtenue, puis une quantité précise d'un agent de réticulation Glutaraldehyde et de HCl a été ajoutée dans la solution avec agitation continue à la température ambiante. Après environ 1 heure, la solution est filtrée, et la solution homogène obtenue est versée dans des plats en verre.

Les membranes sont séchées complètement à la température ambiante pour 1-2 jour, puis sont traitées à 120 °C pendant 1-3 h. Les membranes sont ensuite caractérisées par FTIR.

II.2. Etude du gonflement des membranes PVA/GA/ β -CD

Les membranes sont complètement séchées à 30°C pendant 24h, et pesées, ensuite sont immergées dans l'eau distillée et pesées une deuxième fois à un intervalle de temps régulier jusqu'à la saturation [14].

La capacité du gonflement est évaluée par mesure de la quantité de liquide absorbée par le matériau en fonction de temps jusqu'à la saturation.

Le taux du gonflement est calculé suivant la relation :

$$\%G = \left[\frac{W_h - W_{sec}}{W_{sec}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Avec :

W_h et W_{sec} sont le poids de l'échantillon humide et sec respectivement.

II.3. Etude de l'adsorption des composés aromatiques

La concentration de polluant a été analysée après mesure de la valeur d'absorbance avec un spectrophotomètre Shimadzu Model UV-1202 à différentes longueurs d'ondes 293, 270, 340 nm pour le 2-chlorophenol, phénol et le 2- nitrophenol respectivement [15].

Chaque essai est reproduit dans des conditions identiques et à température ambiante (294K).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) est déterminée selon la relation suivante :

$$Q_e = \frac{V(C_o - C_e)(\text{mg/g})}{w} \quad (2)$$

Où : C_o et C_e sont les concentrations initiale et à l'équilibre de la phase liquide en mg/L

respectivement. V est le volume de la solution en L et W le poids de l'échantillon en (g).

III. Résultats et discussion

III.1. Caractérisation

Les résultats de caractérisation par FTIR indiquent qu'il n'y a pas une formation d'une liaison chimique permanente entre la β -cyclodextrine et le polymère PVA; et la β -cyclodextrine est complètement dispersée dans la matrice polymère. Cependant des nouvelles bandes d'absorption ont été apparues sur la figure.1 :

- Bande à 3400 cm^{-1} correspond aux groupements O-H, indique des groupes hydroxyl de PVA.
- Bandes observées à 2900 cm^{-1} et 1429 cm^{-1} indiquent les groupes CH_2 .
- Bandes à 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} correspondent aux groupes carbonyle (-CO-); ce qui confirme la réticulation de poly(vinyl alcool) et le glutaraldehyde.
- Bande à 1157 cm^{-1} représentée sur la Figure 1 (b) est caractéristique de la cyclodextrine(C-O-C).

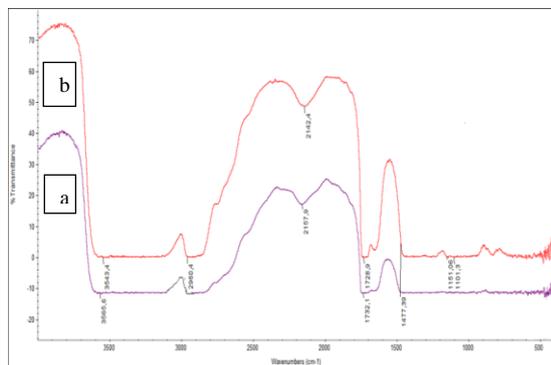


Figure 1. Spectre FTIR des membranes PV/GA et PVA/GA/βCD.

III.2. Gonflement des membranes

Globalement, le niveau du gonflement des membranes PVA/GA a été amélioré en présence de la β -CD. Le taux du gonflement augmente de 58% à 80% pour 2% β -CD et à 100% pour 8% β -CD pour une période de temps égale à 200 mn.

III.3. Adsorption des composés aromatiques

Les résultats d'adsorption des trois composés phénoliques : 2-chlorophenol, phénol et le 2-nitrophenol à différents pH indiquent que l'adsorption augmente avec l'augmentation de taux de la β -CD dans les membranes PVA, et le

maximum de la capacité d'adsorption est obtenu à 8% de β -CD.

Ces résultats confirment que la cyclodextrine favorise le processus d'adsorption grâce à sa cavité interne, aussi, la β -cyclodextrine peut inclure typiquement les complexes aromatiques et les hétérocycles [16].

Les isothermes indiquent une grande affinité entre les membranes et les composés aromatiques (figures.2, 3,4). Pour les trois polluants la valeur de R_L supérieur à 0 et inférieur à 1, confirme un processus d'adsorption favorable [17].

La variation de la capacité d'adsorption des composés aromatiques est due à leur structure ainsi que leur poids moléculaire.

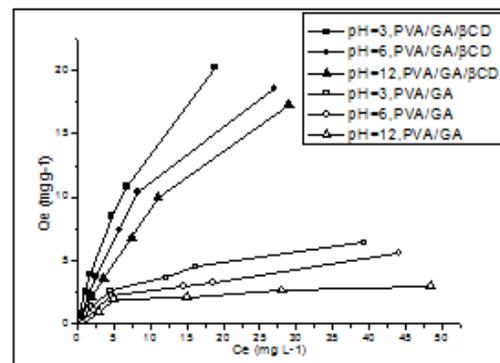


Figure 2. Equilibre d'adsorption de 2- chlorophenol sur les membranes PVA/GA/β-CD et PVA/GA à différents pH (3, 6, 12) ($T=294\text{K}$, 8% β -CD, 100mg/L).

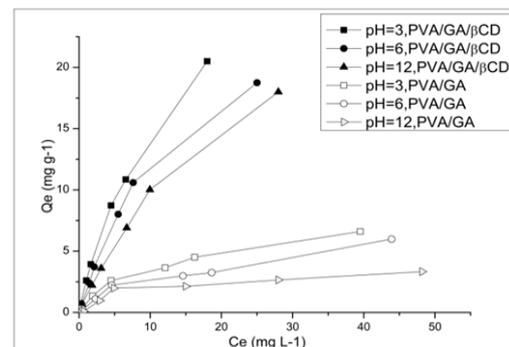


Figure 3. Equilibre d'adsorption de 2- Nitrophenol sur les membranes PVA/GA/β-CD et PVA/GA à différents pH (3, 6, 12) ($T=294\text{K}$, 8% β -CD, 100mg/L).

L'adsorption de 2-nitrophenol et de 2-chlorophenol est plus grande que le phénol ; cela est due à la présence de moment dipolaire (présence des groupes NO₂ et OH⁻); le phénol est plus polaire que le 2-nitrophenol; et le 2-chlorophénol qui influe sur la formation des complexes d'inclusion grâce aux interactions Vander Waals et hydrophobes, liaison hydrogène[18].

L'adsorption de 2-chlorophenol est faible par rapport au 2-nitrophenol, cela peut être dû à la nature de substituant et de l'encombrement stérique que cause l'atome de chlore au groupe hydroxyle ; ce qui provoque son instabilité, ainsi que son pKa un peu élevé [19, 20]. Pour les trois composés la capacité d'adsorption atteint le maximum à pH =3, puis diminue avec l'augmentation de pH, donc pour le 2-chlorophenol, l'adsorption diminue de 36,900 mg g⁻¹ à pH=3 jusqu'à 29.498mg g⁻¹ à pH=12 (Tableau.1). Tandis que pour le 2-nitrophenol, l'adsorption diminue de 39,370 mg g⁻¹ à pH=3 jusqu'à 29.325mg g⁻¹ à pH=12 ces résultats sont confirmés aussi par la diminution de la constante K_L (Tableau.2).

Généralement, le pH de la solution a une grande influence sur le processus d'adsorption [21]. Les polymères qui possèdent des groupes hydroxyl (à pH alcalin ces groupes sont déprotonés); la surface de polymère est négativement chargée. L'effet de pH sur l'efficacité d'adsorption peut être expliqué par la présence de la forme ionique et moléculaire des composés phénoliques en solutions aqueuses. Les composés phénoliques : 2-nitrophenol, 2-chlorophenol, phénol ont un pKa égal à 7.23, 8.52, 9.9 respectivement, donc le phénol existe généralement sous sa forme anionique à pH élevé. Les composés phénoliques sont des donneurs de proton, donc ils prennent la forme anionique à certain pH.

En solutions acides, la forme moléculaire est dominante, par contre en milieu alcalin (pH > pKa), la forme anionique est prédominant, et la charge de surface des membranes PVA/GA/β-cyclodextrine devient négative, ce qui conduit probablement aux faibles attractions électrostatiques entre les anions phénolate et les groupes fonctionnels anioniques de la surface des membranes PVA [22]. Aussi, la β-cyclodextrine selecte les hôtes composés sous leur forme moléculaire préférentiellement que les anions. Donc, les composés phénoliques sont effectivement adsorbés sur l'adsorbant comme molécules et non ions phénolate [23].

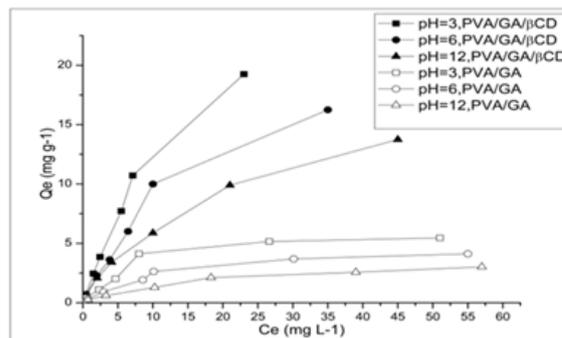


Figure 4. Equilibre d'adsorption de phénol sur les membranes PVA/GA/β-CD et PVA/GA à différents pH (3, 6, 12) (T=294K, 8% β-CD, 100mg/L).

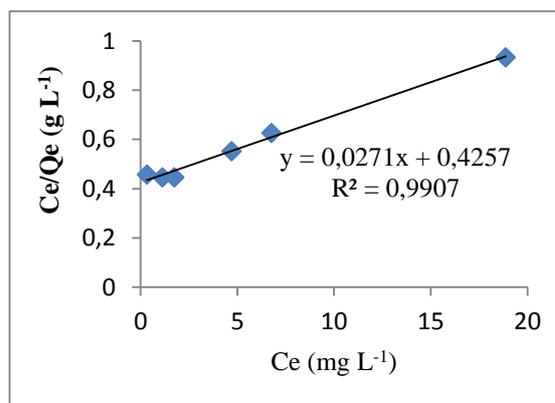


Figure 5. Adaptation linéaire au modèle de Langmuir des données d'adsorption du 2-chlorophénol sur la membrane polymère PVA / GA / β-cyclodextrine à pH = 3

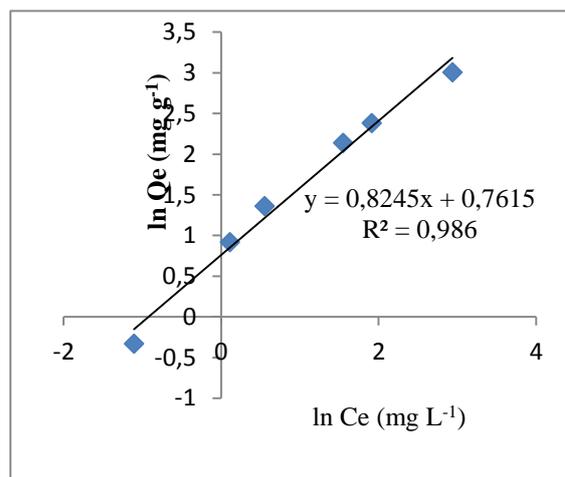


Figure 6. Adaptation linéaire au modèle de Freundlich des données d'adsorption du 2-chlorophénol sur la membrane polymère PVA / GA / β-cyclodextrine à pH = 3.

Tableau1. Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de 2-chlorophenol sur les membranes PVA/GA/ β -CD

pH	Isotherm		Langmuir		Isotherm	
	K_L	q_{max}	R^2	$\Delta G_{ads}(J)$	Freundlich	$K_F R^2$
3	2.349	36.900	0.9907	-2087.520	2.1414	0.9860
6	1.746	30.864	0.9891	-1362.000	1.6660	0.9857
12	1.261	29.498	0.9379	-566.267	1.3110	0.9960

Tableau2. Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de 2-nitrophenol sur les membranes PVA/GA/ β -CD

pH	Isotherm		Langmuir		Isotherm	
	K_L	q_{max}	R^2	$\Delta G_{ads}(J)$	Freundlich	$K_F R^2$
3	2.694	39.370	0.9409	-2422.927	2.4823	0.9944
6	2.000	30.211	0.9872	-1694.271	1.8615	0.9848
12	1.400	29.325	0.9647	-822.968	1.4294	0.9949

IV. Conclusion

Les polymères modifiés ont été préparés pour l'élimination des polluants organiques des eaux usées. L'étude du comportement d'adsorption de 2-chlorophenol et le 2-nitrophenol ainsi que le phénol des solutions aqueuses sur le poly (vinyl alcool) réticules glutaraldehyde avec et sans β -cyclodextrine prouve que l'adsorption est influencée par la structure chimique des composés phénoliques, et le pH de milieu.

Le polyvinylalcool réticulé glutaraldehyde sans β -cyclodextrine exhibe de plus faibles capacités d'adsorption. Dans ce cas, l'adsorption est basée seulement sur la présence d'une adsorption physique dans le réseau du polymère et sur la formation des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyalkyles du polymère et les composés phénoliques.

Cependant, le PVA/GA/ β -CD, présente une nette augmentation de la capacité d'adsorption principalement en milieu acide $pH < pK_a$. Ceci montre que les molécules de cyclodextrine contribuent largement au mécanisme d'adsorption par la formation de complexes d'inclusion. En

particulier, le procédé d'inclusion est influencé par la forme, la taille et la polarité des molécules hôtes.

Enfin, Les résultats d'adsorption montrent l'aptitude des échantillons traités à fixer les polluants organiques ; pour être des matériaux de choix pour la dépollution des effluents industriels.

V. References

1. Lu,MC. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxyde in the presence of goethite. *Chemosphere* 40 (2000) 125-130.
2. Ilknur, S.; Hanife, B. Equilibrium and kinetic studies on the biosorption of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol by Live *Aspergillusniger*,B. *Ekological engineering* 22 (2013) 88-95.
3. Kumar,N.S.; Min,K.Phenolic compounds biosorption onto Schizophyllum commune fungus: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011).
4. Allabash, R.;Arkas,I.;Hormann,M G. Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers. *Water Research* 41 (2007) 2-7.

5. Otta, K.; Fenyvesy, E.; Zsádon, B.; Szejtli, J.; Tudos, F. Proceeding First International Symposium On Cyclodextrins. *Budapest* (1981) 357-362.
6. Shao, Y.; B, Martel.; Morcellet, M.; Weltrowski, M.; Crini, G. Sorption of textile dyes on beta-cyclodextrin-epichlorhydrin gels. *Journal of Inclusion Phenomena And Molecular Recognition in Chemistry* 25 (1996) 209-212.
7. Janus, L.; Crini, G.; El-Rezzi, V.; Morcellet, M.; Cambiaghi, A. New sorbents containing betacyclodextrin. Synthesis, characterization and sorption properties. *Reactive and Functional Polymers* 42 (1999) 173-180.
8. Szente, L.; Fenyvesi, E.; Szejtli, J. Entrapment of iodine with cyclodextrins: potential application of cyclodextrins in nuclear waste management. *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 4495-4498.
9. Bender, M.; Komiyama, M. *Cyclodextrin chemistry*, Ed. Springer, New York (1978).
10. Constantin, M.; Fundueanu, G.; Bortolotti, F.; Cortesi, R.; Ascenzi, P. Preparation and characterisation of poly (vinyl alcohol)/ Cyclodextrin microspheres as matrix for inclusion and separation of drugs. *International Journal of Pharmaceutics* 285 (2004) 87-96.
11. Muller-Shulte, D.; Brunner, H. Novel magnetic microspheres on the basis of poly (vinyl alcohol) as affinity medium for quantitative detection of glycated haemoglobin. *Journal of Chromatography* A711 (1995) 53-60.
12. Preininger, C.; Chiarelli, P. Immobilization of oligonucleotides on cross-linked poly (vinyl alcohol) for applications in DNA chips. *Talanta* 55 (2001) 973-980.
13. Fubing, P.; Jiang, Z.; Changlai, H.; Wang, Y.; Lianyu, L. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes with and without β -cyclodextrin. *Desalination*. 193 (2006) 182-192.
14. Jongok, W.; Ji Young, Y.; Moon-Sung, K.; Yong Soo, K. Ionic cluster mimic membranes using ionized Cyclodextrin. *Macromolecular Research* 14 (2006) 449-455.
15. Kang, C.; Wang, Y.; Li, R.. A modified spectrophotometric method for the determination of trace amounts of phenol in water. *Microchemical. Journal* 64 (2000) 2-10.
16. Connors, K.A. The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chemical Reviews* 97 (1997).
17. Wang, L.; Zhang, J.; Zhao, R. Adsorption of Pd(II) on activated carbon prepared from polygonum orientale linn: Kinetics isotherms, pH and ionic strength studies. *Bioresource. Technology* 101 (2010) 15-22.
18. Schneiderman, E.; Stalcup, A.M. Cyclodextrins: a versatile tool in separation science. *Journal of Chromatography*. B745 (2000).
19. Subha, R.; Namasivayam, C. Application of nano porous carbon for the uptake of phenol and 2-chlorophenol as bisolute from water "international conference on systems, science. *Control, communication engineering and technology* (2015) 187-190.
20. Huang, H-H.; Lu, M-C.; Chen, J.-N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research* 35 (2001) 2291-2298.
21. Aksu, Z.; Kabasakal, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4- D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology* 35, (2003).
22. Kumar, N.S.; Venkata Subbaiah, M.; SubbaReddy, A.; Krishnaia, A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrusprecatorius blended beads. *Journal Chemical. Technology Biotechnology* 84 (2009).
23. Ekpete, O. A.; Spiff, A. I.; Horsfoll, M. Adsorption of phenol and chlorophenol in aqueous solution on a commercial activated in batch sorption systems. *Innovation in Science and Engineering* 2 (2012) 72-78.

Please cite this Article as:

Ghemati D., Aliouche D., Etude de l'adsorption des composés phénoliques sur des membranes polymères à base de poly (vinyl alcool) / β -cyclodext, *Algerian J. Env. Sc. Technology*, 4:2 (2018) 771-776