

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Thème

Préparation et caractérisation des microsphères à base de PEEK-WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène.

Présenté par :

DJEBBARI Nassima

BENKERROU Aissa

Soutenu devant le jury composé de :

M^{me} T. IKHLEF

Présidente.

M^{me} T. BELAID

Examinatrice.

M^f S. BEY

Encadreur.

Année : 2015-2016

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donnés le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à monsieur Saïd BEY qui nous a encadrés et orientés, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous remercions également monsieur Lounas OUAZINE pour son aide et ses conseils.

Comme nous tenons à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Nos remerciements vont à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Je dédie ce modeste travail, fruit de mes études à :
Mes parents pour leur soutien permanent et leur encouragement tout le long de
mes études.

Mes frères et mes sœurs à qui je dois le sens de travail et de sacrifices.

Tout mes cousins et cousines.

Mon adorable binôme avec qui j'ai le plaisir de travailler.

Tous mes amis (es), sans exception, et à toute ma promotion GP-2016.

Tous ceux qui veulent réussir et combattent pour le faire.

Aissa



Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour finir ce modeste travail que je dédie :

À ma mère, l'être le plus cher pour moi à laquelle je dois mon existence.

À mon cher père, à qui j'exprime ma sincère et éternelle gratitude pour son attention, son soutien et surtout l'amour qu'il me procure.

À mes frères Tarik et Saïd ainsi que leurs familles

À mes très chères sœurs : Khlidja, Louiza, Ghania et Farida que j'aime énormément, et à qui je dois le sens de la famille et le sacrifice.

À mon beau frère Hillal, merci d'être avec nous.

À mes petits poussins : Alillou, Amine, Ikram, Ilyes, Hocine et Nassim.

À mon cher fiancé Bachir et sa famille.

À mes très chères amis : Hanane, Karima, Samia, Rahima, Hamida, Dyhia, Lynda et pily.

À mon très cher binôme Aïssa et sa famille.

À mes copine de chambre : Hafsa, Nora et Myassa. Merci pour tous les moments inoubliables.

À toute la promotion 2016 et l'ensemble de mes amis(es) de Gp et de la cité à qui je dois mes plus beaux souvenirs.

Nassima

Table des matières

Table des Matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des abreviations

Introduction générale	1
1 Etude bibliographique	4
1.1 Généralités sur les colorants :	4
1.1.1 Définitions :	4
1.1.2 Utilisation des colorants :	5
1.1.3 Classification des colorants :	6
1.1.4 Toxicités et danger environnemental :	9
1.1.5 Procédés d'élimination des colorants :	9
1.2 Adsorption :	11
1.2.1 Définition :	11
1.2.2 Types d'adsorption :	12
1.2.3 Caractéristiques d'adsorption :	12
1.2.4 Mécanisme d'adsorption :	13
1.2.5 Isothermes d'adsorption :	14
1.2.6 Modèles d'isothermes d'adsorption :	15
1.2.7 Cinétique d'adsorption :	16
1.2.8 Applications de l'adsorption pour le traitement des colorants :	18
1.3 Microsphères :	19
1.3.1 Historique :	19

1.3.2	Définition :	19
1.3.3	Préparation des microsphères :	19
1.3.4	Méthode d'imprégnation :	29
1.3.5	Extraction par les microsphères :	30
1.3.6	Méthodes d'extraction :	31
2	Procédures expérimentales et méthodes d'analyses	32
2.1	Produits utilisés :	32
2.2	Préparation et caractérisation des microsphères :	36
2.3	Extraction du colorant :	37
2.4	Méthodes d'analyses :	38
3	Résultats et discussions	41
3.1	Formation des microsphères :	41
3.2	Caractérisation des microsphères :	42
3.2.1	Distribution des tailles des microsphères :	42
3.2.2	Morphologie des microsphères :	43
3.2.3	Analyse BET :	44
3.2.4	Analyse thermique :	45
3.3	Application à l'adsorption des colorants :	46
3.3.1	Effet de concentration de D2EHPA :	46
3.3.2	Effet de la concentration initiale de la Rhodamine B :	46
3.3.3	Effet de la quantité de microsphères :	48
3.3.4	Effet du diamètre de la colonne :	49
3.3.5	Effet de la température sur le rendement des MS :	50
3.3.6	Etude comparative entre la Rhodamine B et le bleu de méthylène :	51
3.3.7	Etude de la régénération :	51
3.3.8	Etude de la cinétique d'adsorption :	53
	Conclusion générale	57
	Bibliographie	

Table des figures

1.1	Représentation schématique des différents types de pores.	12
1.2	Représentation schématique du mécanisme d'adsorption.	13
1.3	Les cinq types d'isothermes d'adsorption présentés par Brunauer [46].	15
1.4	Méthodes de fabrication de microsphères [22].	20
1.5	Diagramme ternaire isotherme de formation des membranes par évaporation de solvant [53].	21
1.6	Diagramme de phase d'un système binaire (polymère-solvant) en fonction de la température [53].	22
1.7	Diagramme ternaire isotherme de formation des membranes par ajout de non solvant [53].	22
1.8	Schéma de fabrication des microsphères par la méthode d'extrusion avec vibration [74].	27
1.9	Schéma de fabrication des microsphères par la méthode de Séchage par atomisation (spray drying) [77].	28
1.10	Schéma de fabrication des microsphères par évaporation de solvant [78].	29
2.1	Structure chimique du D2EHPA	33
2.2	Formules développées de polyéther éther cétone (PEEK), polyéther éther cétone modifiée (PEEK-WC).	34
2.3	Structure chimique de la Rhodamine B	35
2.4	Structure chimique de bleu de méthylène	35
2.5	Schéma de la préparation des microsphères.	36
2.6	Montage utilisé pour l'extraction et la régénération de la Rhodamine B par les microsphères.	38
3.1	Nature des solutions obtenues pour les différents rapports(PEEK-WC/D2EHPA) utilisés.	41
3.2	Distribution de tailles des microsphères avec et sans D2EHPA.	42

3.3	Les images MEB de PEEK-WC avec et sans D2EHPA	44
3.4	Thermogramme ATG des microsphères préparées.	45
3.5	Influence de la concentration de D2EHPA sur le taux d'extraction de la RHB. Qe=0,145ml/s. m(MS)=0,4g. D (colonnes)=1cm. H=3,3cm. [RHB]=10ppm. PH _i =4,58; PH _f =3,62.	46
3.6	Influence de la [RHB] sur le taux d'extraction. Qe=0,145ml/s. m(MS)=0,4g. MS (1 :1). D (colonne)=1cm. H=3,3cm. PH _i =4,56; PH _f =3,12.	47
3.7	Courbes des quantités adsorbées (mg)/ la quantité de MS (g) pour différentes concentration de la RHB. Qe=0,145ml/s. m(MS)=0,4g. MS (1 :1). D(colonne)=1cm. H=3,3cm. PH _i =4,56; PH _f =3,12.	48
3.8	Effet de masse des MS sur le rendement d'extraction de la RHB. Qe=0,145ml/s. MS (1 :1). D (colonne)=1cm. [RHB]=10ppm. PH _i =4,8; PH _f =3,18.	49
3.9	Courbes des quantités adsorbées (mg)/ la quantité de MS (g) pour différentes masses de MS. Qe=0,145ml/s. MS (1 :1). D (colonnes)=1cm. [RHB]=10ppm. PH _i =4,8; PH _f =3,18.	49
3.10	Effet de masse des MS sur la coloration en RHB à la fin d'extraction.	50
3.11	Effet de diamètre des colonnes sur le taux d'extraction de la RHB. Qe=0,145ml/s. m(MS)=0,4g. MS (1 :1). [RHB]=10ppm. PH _i =4,58; PH _f =3,26.	50
3.12	Effet de la température sur le rendement d'extraction de la RHB. Qe=0,145ml/s. MS (1 :1). m (MS)=0,4g. D (colonne)=1cm. H=3,3cm. [RHB]=10ppm. PH _i =4,48; PH _f =3,28.	51
3.13	Effet de type de microsphères sur le taux d'extraction des deux colorants. Qe=0,145ml/s. m(MS)=0,4g. D (colonnes)=1cm. [RHB]= [BM]= 10ppm. PH _i =5,53; PH _f =3,45.	52
3.14	Variations de l'efficacité de l'extraction et de la réextraction de la RHB en fonc- tion du nombre de cycle. Qe=0,145ml/s. D(colonne)=1cm. MS (1 :1). m(MS)=0,4g. H=3,3cm. [RHB]=10ppm. HCl à 3N.	52
3.15	Aspect de microsphères avant extraction, fin d'extraction et fin de régénération.	53
3.16	Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de la RHB par les MS (1 :1). m(MS)=0,4gr. Qe =0,145ml/s. D (colonne)=1cm. H=3,3cm. [RHB]=10ppm.	54
3.17	Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de la RHB par les MS (1 :1). m(MS)=0,4gr. Qe =0,145ml/s. D (colonne)=1cm. H=3,3cm. [RHB]=10ppm.	55
3.18	Courbe du modèle de diffusion intra particulaire pour l'extraction de la RHB par les MS (1 :1). m(MS)=0,4gr. Qe =0,145ml/s. D (colonnes)=1cm. H=3,3cm. [RHB]=10ppm.	55
3.19	<i>Courbe d'étalonnage de la Rhodamine b</i>	
3.20	<i>Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène</i>	

Liste des tableaux

1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [33].	5
1.2	Classification chimique des colorants [36].	7
1.3	Classification tinctoriale des colorants [6].	8
1.4	Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants[6].	10
2.1	Caractéristiques des produits utilisés.	32
3.1	Caractéristiques des produits utilisés.	42
3.2	Caractéristiques des produits utilisés.	45
3.3	Valeurs de K , R^2 , q_e obtenues de l'application de chaque modèle.	53

Liste des abreviations

[RHB] : concentration de la Rhodamine B.

[BM] : concentration de bleu de méthylène.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

BET : Méthode de mesure de la surface spécifique mise en point par Brunauer, Emmett et Teller.

BM : Bleu de Méthylène.

E : Taux d'extraction

D2EHPA : L'acide di-2-éthyl hexyl phosphorique.

DMF : Diméthylformamide.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

MS : Microsphères.

PEEK : Polyéther Ether Cétone

PEEK-WC : Polyéther Ether Cétone modifié.

ppm : partie par million (10^{-6}).

R^2 : coefficient de corrélation.

RHB : Rhodamine B.

T : température en °C.

UV-Visible : Ultra-violet-visible.

Introduction générale

Introduction générale

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons, mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences indésirables de cette croissance rapide, on trouve le désordre environnemental avec un grand problème de pollution.

La menace que représente la pollution devient une réalité incontournable et alarmante pour toute forme de vie : la faune, la flore et l'homme. Tous les compartiments de l'environnement sont affectés : l'air, le sol et l'eau.

Le problème de pollution des eaux représente, sans aucun doute, un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel par la civilisation contemporaine. Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle la grande majorité des eaux polluées ne sont pas acheminées vers une station d'épuration, mais évacuée dans le milieu naturel.

L'un des importants polluants sont les colorants, une fois dissout dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car la grande majorité des colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [1].

De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à divers classes chimiques [2] et plus de 800 000 tonnes de colorants sont produits par an [3]. Cela reflète assez clairement l'importance de l'industrie des colorants et son rôle dans la pollution du milieu naturel.

Les effluents des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment (l'industrie du papier, du cosmétique, de l'agroalimentaire) et notamment l'industrie textile sont fortement colorés et caractérisés par une DBO (demande biochimique en oxygène) et une DCO (demande chimique en oxygène) élevées, de fortes variations de pH et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [4]. Le déversement direct des eaux usées chargées en colorants dans les stations d'épurations municipales d'eaux usées ou dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles, colorations anormales et plus grave que ça : la dégradation anaérobie incomplète des colorants par les bactéries engendre la formation de produits (amines, nitrates, phosphates...etc) très néfastes et nocifs pour la santé de fait de leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène [3]. Les colorants

réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les milieux aquatiques, retardent la photosynthèse et sursoient la croissance de la flore et faune aquatiques qui peuvent être les premiers mais surement pas les seuls concernés par cette pollution, nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans le savoir par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes, etc.

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux.

Plusieurs études ont été rapportées sur plusieurs techniques pour le traitement des colorants du milieu aquatique. Les procédés traditionnels tels que " les procédés biologiques " (comme la décomposition microbienne. . .etc.) donnent des résultats non satisfaisants, du fait que beaucoup de colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [5]. D'autres procédés "physiques et chimiques", incluant l'adsorption, biosorption, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide . . .etc; ont été largement étudiés et chaque technique présente des inconvénients, soit par rapport à la complexité, le coût élevé, la mauvaise rentabilité de chaque technique [6].

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption pour le traitement des colorants est très ancienne et reste la technique la plus répandue vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques.

L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides a fait l'objet de beaucoup de travaux, et les caractéristiques d'adsorption d'une grande variété d'adsorbants ont été étudiées et leur capacité de fixer les colorants a été évaluée. Beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme : la cosse de noix de coco [7], écorce de paume et bagasse de canne à sucre [8], les noyaux de pêche [9], les noyaux des dattes [10], les noyaux d'olives [11], . . .etc. Les bioadsorbants comme le chitosan [12] et la coquille d'œuf [13], les biomatériaux à base du Cactus [14]. Cependant, la capacité d'adsorption de ces adsorbants reste faible. Parmi les adsorbants les plus utilisés est le charbon actif qui s'avère un matériau très efficace pour la technique d'adsorption [15-19], néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [20, 21].

Dans ces dernières années, les recherches se sont orientées vers les techniques de décoloration qui s'avèrent amicales pour l'environnement et à des adsorbants qui sont peu coûteux facilement régénérables, ainsi des nouveaux adsorbants sont toujours en cours de développement pour améliorer l'opération d'adsorption.

Parmi ces nouvelles techniques, l'adsorption sur les microsphères qui sont souvent décrites comme étant des objets sphériques uniformes du cœur à la surface de taille comprise entre 20 nm et 2000 μm . Les microsphères sont préparées soit à partir de molécules inorganiques et/ou organiques se présentant sous forme de monomères, soit à partir de polymères d'origine naturelle, semi synthétique ou synthétique [22]. Elles sont fabriquées par une large variété de techniques qui donnent naissance à des microsphères de taille, de forme, de texture (porosité et surface spécifique) et structure (réseau, rigidité) différentes.

Beaucoup d'attention a été dénotée aux microsphères à base des polymères, en raison de leur stabilité et de leur durabilité [23]. Les particules de polymère peuvent être préparées en employant les techniques de polymérisation telles que la suspension, émulsion, dispersion et polymérisation de précipitation [24]. Elles sont largement utilisées pour l'extraction des métaux lourds comme le Chrome(VI), Nickel(II), Chromium(VI)...etc [25-28]. Cependant, très peu de travaux ont été réalisés pour l'extraction des colorants.

L'utilisation des microsphères comme adsorbant ne se limite pas seulement sur l'extraction des colorants mais sur d'autre polluant tel que les métaux, où pas mal d'études ont été rapportées sur l'élimination de ces derniers. Dans le cas des microsphères imprégnées, et dans le but de les rendre plus fonctionnelles, plus actives et plus stables un composé appelé généralement " principe actif " est, soit incorporé à l'intérieur du réseau de polymère durant la formation des microsphères, soit adsorbé à leur surface par l'intermédiaire de liaisons de type hydrophobe, électrostatique ou covalent [29]. Dans ce cas le polymère joue le rôle d'une matrice réceptrice ou un support et le principe actif joue le rôle d'extractant. Récemment, Shanthana et al [30] ont préparés des microsphères de PEEK-WC fonctionnelles à base de CYPHOSIL 101 (trihexyl (tetradecyl) phosphonium chloride). Dans le présent travail, des microsphères fonctionnalisées à base de Polyéther éther cétone modifié (PEEK-WC), par l'inclusion de D2EHPA, ont été préparées et testées pour l'adsorption de deux colorants à savoir la Rhodamine B et le bleu de méthylène.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants (classification, impact sur l'environnement ...etc), le phénomène d'adsorption (définition, type, mécanisme ...etc) et les microsphères (généralités, définition, méthode de fabrication...etc).

Dans le second chapitre, nous allons présenter les différents produits chimiques, le matériel et les procédures mises en œuvre ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous allons présenter les caractérisations des microsphères, les différents paramètres étudiés pour l'extraction des deux colorant (RHB et BM) ainsi que les résultats obtenus de notre travail, ces résultats seront interprétés et discutés en ferons récurrences à quelques résultats de travaux déjà effectués dans ce domaine.

Chapitre 1 :
Etude
bibliographique

Etude bibliographique

1.1 Généralités sur les colorants :

Les colorants sont utilisés il a y plus 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines...etc. Une des premières teintures qui fut utilisée est l'indigo. Une découverte importante est survenue en 1856, alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devient célèbre sous l'appellation de "mauve". Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et plus grande brillance [31].

1.1.1 Définitions :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [32]. En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques [33].

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées [34].

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il

permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux [34].

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [31].

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde [33].

TABLE 1.1 – Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [33].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C)	Alkoxy (-OR)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Groupes donneurs d'électrons
Sulfur (> C=S)	

1.1.2 Utilisation des colorants :

L'industrie Hydroxyl (-HO) des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ✓ Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- ✓ Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- ✓ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- ✓ Dans l'imprimerie (encres, papier).
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- ✓ Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- ✓ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)
- ✓ Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

1.1.3 Classification des colorants :

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique).

Beaucoup d'auteurs ont proposés plusieurs classifications des colorants en se basant sur différents critères :

1.1.3.1 Classification des colorants selon leurs natures :

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [35].

◇ Colorants naturels :

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

◇ Colorants synthétiques :

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers pour avoir ce qu'on appelle les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront à la fabrication du colorant final.

1.1.3.2. Classification chimique des colorants :

Le classement d'après la structure chimique (Tableau 1.2) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule.

TABLE 1.2 – Classification chimique des colorants [36].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques,...etc. -Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques. -Constituent 50% de la production mondiale des colorants. -Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs. solubles dans l'eau, dispersés...etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> -Les plus importants après les colorants azoïques. -Forme générale dérive de l'anthracène. -Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino. -Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge. -Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques. -Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> -Présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). -Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> -Forme générale dérivée de l'indigo. -Résistance remarquable aux traitements de lavage. -Faible solidité à la lumière.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> -Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. -Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> -Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> -Intense fluorescence. -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

1.1.3.3. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application (tableau 1.3). Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der Waals ou covalente. Il ya différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [37].

TABLE 1.3 – Classification tinctoriale des colorants [6].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Réactifs	-Présence de groupes chromophores issue essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtacyanines -Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres -Solubles dans l'eau.
Colorants à mordant	-Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Colorants de cuve	-Insolubles dans l'eau -Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Directs	-Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. - Affinités élevées pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton). -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates. -Affinités élevées aux fibres textiles. -Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Basiques ou cationiques	-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) -forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques de faibles résistances à la lumière.
Dispersés	-Très peu solubles dans l'eau. -application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

1.1.4 Toxicités et danger environnemental :

✓ Dangers évidents :

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [31].

✓ Dangers à long terme :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [31].

1.1.5 Procédés d'élimination des colorants :

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques (comme la décomposition microbienne...etc.) donnent des résultats non satisfaisants, du fait que beaucoup de colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [38]. D'autres procédés "physiques et chimiques", incluant l'adsorption, biosorption, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide...etc; ont été largement étudiés et chaque technique présente des inconvénients, soit par rapport à la complexité, le cout élevé, la mauvaise rentabilité de chaque technique [6].

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisés et facile à mettre en œuvre.

Le tableau I- 4 présente les principales méthodes de traitements des effluents colorés avec leurs avantages et inconvénients [6].

On peut constater que chaque technique peut être employée en décoloration moyennant des objectifs bien établis et des conditions opératoires de traitement bien déterminées.

TABLE 1.4 – Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants[6].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation /Floculation	Chaux, FeCl ₃ , polyélectrolyte	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la Couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation Energétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des Membranes -Pré et post traitement Nécessaires
Adsorption	Carbone activé Silice	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération desadsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone Réactifs de Fenton Chloration	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la Chloration -Décoloration rapide et Efficace. -Opération simple -oxydant puissant	-Investissement et coût de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Cout élevé -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous produits de chloration (cancérigènes

Procédés biologiques	Aérobie	-Approprié pour les colorants Insolubles.	-Spécifique à certains colorants. -Décoloration variable. -Grandes quantités de boues générées. -Besoins énergétiques Importants.
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction. -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site.	-Produits de dégradation Inconnus. -Beaucoup de produits toxiques non dégradés. -Nécessite de grands réservoirs d'aération.

1.2 Adsorption :

L'adsorption est une technique de traitement des différents effluents. Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [39].

1.2.1 Définition :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [40]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

1.2.2 Types d'adsorption :

1.2.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide par des liaisons covalentes ou ioniques [20]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [21].

1.2.2.2. Adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [20]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [41]. La physisorption est rapide et réversible.

1.2.3 Caractéristiques d'adsorption :

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [42].

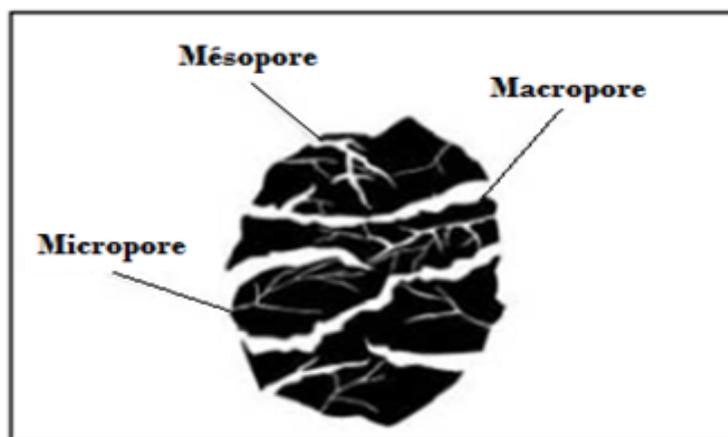


FIGURE 1.1 – Représentation schématique des différents types de pores.

- Micropores : diamètre inférieur à 2 nm.
- Mésopores : diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Macropores : diamètre supérieur à 50 nm.

1.2.4 Mécanisme d'adsorption :

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [43] :

- Adsorption par échange d'ions.
- Adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- Adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- Adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (adsorbat) [44].

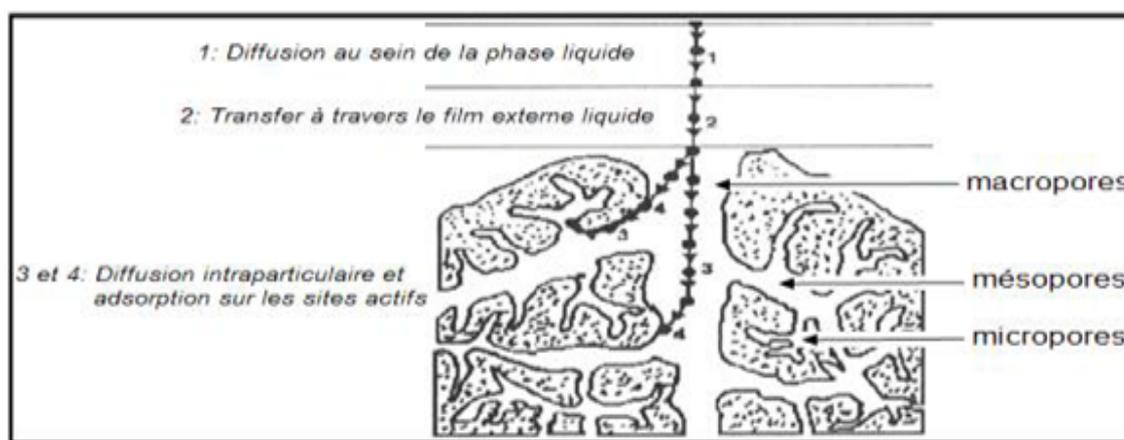


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du mécanisme d'adsorption.

Comme la montre la figure ci-dessus, Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [44] :

- ▷ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ▷ Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ▷ Transfert intragranulaire de la matière (transfert du soluté dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

- ▷ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

1.2.5 Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques : $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes. Soit : x : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ; m : masse d'adsorbant (g) ; $q_e = x/m$: est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou $mmol/g$) ; C_e : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l ou $mmol/l$). En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté (C_o) et la concentration finale du soluté (C). La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (q_e) est donnée par l'équation (2.1) suivante :

$$q_e = \frac{(c_o - c_e)V}{m} \quad (1.1)$$

Avec :

V : volume de la solution (l).

m : Masse d'adsorbant (g).

C_o : concentration initiale de l'adsorbat (ppm).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (ppm).

Donc, une isotherme d'adsorption est la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. Brunauer a classé les différentes isothermes en cinq types, en fonction de leurs allures [46] :

- **Les isothermes de type I** : Sont typiques d'une adsorption monocouche. elles sont généralement obtenues dans des adsorbants microporeux, dans lesquels le dépôt d'une monocouche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.
- **Les isothermes de type II** : Sont représentatives de l'adsorption multicouches dans des adsorbants présentant une structure poreuse dispersée. La condensation capillaire dans les pores survient avant le phénomène de saturation.

- **Les isothermes de type III** : Ils correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type II, à ceci près que les interactions adsorbat / adsorbant sont moins fortes, et que les interactions entre adsorbats sont plus fortes.
- **Les isothermes de type IV** : Suggèrent la formation de deux couches, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élève par rapport au diamètre moléculaire.
- **Les isothermes de type V** : Ils correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type I, à la différence près que les phénomènes d'attraction entre adsorbats sont alors plus importants.

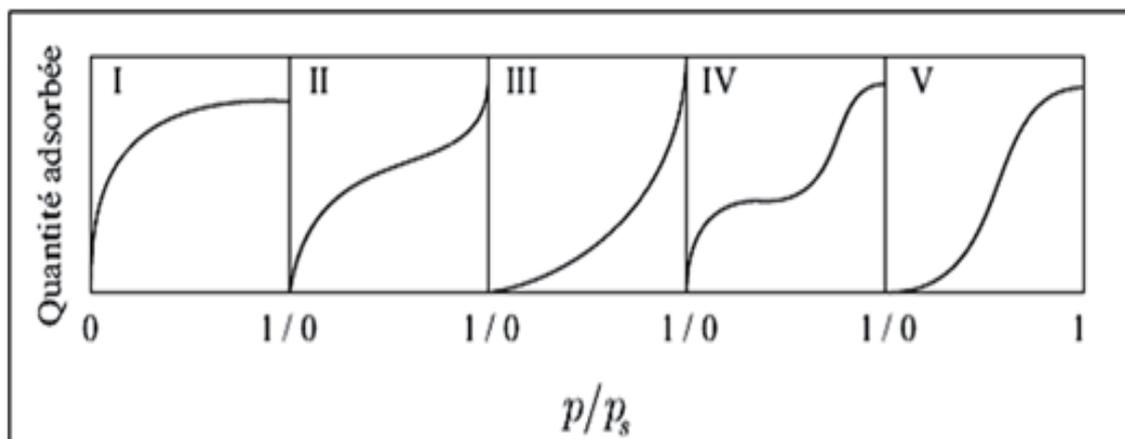


FIGURE 1.3 – Les cinq types d'isothermes d'adsorption présentés par Brunauer [46].

1.2.6 Modèles d'isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption peuvent être exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques. Les isothermes d'adsorption les plus utilisées sont :

a- Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption des molécules de l'adsorbat sur des surfaces métalliques. L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. Cette isotherme est représentée par l'équation 1.2 suivante [47] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_l C_e)}{(1 + K_l C_e)} \quad (1.2)$$

Avec :

q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par 1 g de l'adsorbant.

q_m : quantité maximale de substance adsorbée par 1 g d'adsorbant.

C_e : concentration du substrat en phase aqueuse à l'équilibre (*ppm*).

K_L : constante de Langmuir (*l/mg*).

Des développements de l'équation précédente conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, une est très utilisée :

Langmuir I :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{(q_m K_L)} + \frac{1}{q_m} \quad (1.3)$$

b- Isotherme de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que ce modèle ne s'applique que dans le cas de solutions diluées et peut être décrit par l'équation 1.4 suivante [47] :

$$q_e = K_f C_e^n \quad (1.4)$$

Avec :

q_e et C_e étant respectivement la quantité d'adsorption en (*mg/g*) et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre (*mg/l*).

K_f et n : constantes de Freundlich, ils sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Ces deux constantes peuvent être déterminées expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner l'équation 1.5 suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (1.5)$$

1.2.7 Cinétique d'adsorption :

La cinétique de sorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend les quatre étapes suivantes [48] :

- le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant.

- le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.
- la diffusion des solutés à l'intérieur des pores.
- la réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

Trois modèles mathématiques caractérisant la cinétique d'adsorption sont généralement utilisés à savoir :

1.2.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ($q_e[mg/g]$), et la quantité ($q_t[mg/g]$) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [46].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1.6)$$

Où $K_1(mn^{-1})$ est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1.t \quad (1.7)$$

1.2.7.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimie-sorption, un échange d'électrons par exemple, entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [46]. Il est représenté par l'équation 1.8 suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2.(q_e - q_t)^2 \quad (1.8)$$

Où $k_2(mg/g.mn)$ est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.9)$$

Les modèles de pseudo-premier ordre ou de pseudo-second ordre sont utilisés pour déterminer le type et l'importance de l'extraction. Afin d'étudier le mécanisme de diffusion durant l'extraction, plusieurs modèles de diffusion ont été proposés, parmi ces modèles, on trouve le modèle de diffusion intraparticulaire comme étant le plus utilisé.

1.2.7.3. Modèle de diffusion intraparticulaire :

Ce modèle est utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption. L'expression de ce modèle est :

$$q_t = K_p \cdot t^{0.5} + C \quad (1.10)$$

Où K_p est la constante de diffusion intraparticulaire ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$) et C est une constante ($mg \cdot g^{-1}$). Il a été démontré que si la droite

$$q_t = f(t^{0.5})$$

passé par l'origine, la diffusion intra-particulaire est la seule étape qui détermine l'extraction, sinon, d'autres mécanismes en plus de la diffusion intra-particulaire sont également impliqués.

Le modèle pseudo-ordre 2 est celui qui est le plus utilisé pour décrire les données expérimentales de cinétique pour de nombreux biosorbants [47]. Ce modèle suggère que la réaction d'adsorption est l'étape limitante qui contrôle le procédé d'adsorption.

La modélisation par le modèle de diffusion intraparticulaire peut présenter une multi-linéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le phénomène d'adsorption. La première étape, très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. La seconde étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intra-particulaire. La troisième étape correspond à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion [48].

1.2.8 Applications de l'adsorption pour le traitement des colorants :

Beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme : la cosse de noix de coco [7]; écorce de paume et bagasse de canne à sucre [8]; les noyaux de pêche [9]; les noyaux des dattes [10], les noyaux d'olives [11], ...etc. Les bioadsorbants comme le chitosan [11] et la coquille d'œuf [12], biomatériau à base de Cactus [14] Cependant, la capacité d'adsorption de ces adsorbants n'est pas très grande.

L'adsorption sur le charbon actif [15-19] s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [20, 21].

1.3 Microsphères :

1.3.1 Historique :

Le premier travail effectué sur les microsphères a débuté dans les années 20 du siècle précédant dans le domaine biomédical. Les premiers scientifiques à se pencher sur le problème n'ont pas découvert le concept mais l'ont seulement emprunté à la nature qui produit des microsphères depuis des millions d'années. A partir de 1946, lorsqu'a débuté la recherche sur la synthèse de polymères synthétiques, la préparation de particules par polymérisation en émulsion et suspension a été systématiquement étudiée. Les années 60 ont vu émerger les premières études de préparation de microsphères à base de polymère naturel ou extrait de substances naturelles, comme les microsphères de gel d'agarose (chromatographie). Toutes ces études ont été menées à différents modes de préparation des microsphères [22].

1.3.2 Définition :

Les microsphères peuvent être appelées billes ou microbilles, suivant le procédé de fabrication. Les microsphères sont souvent décrites comme étant des objets sphériques uniformes du cœur à la surface de taille comprise entre 20 nm et 2000 μm , composé de un ou plusieurs matériaux polymériques. Les microcapsules sont sensiblement similaires aux microsphères, mais elles sont constituées d'une substance cœur comprenant le composé actif et d'une matrice polymère formant une capsule ou paroi (barrière protectrice ou excipient)[22].

1.3.3 Préparation des microsphères :

Les microsphères sont préparées soit à partir de molécules inorganiques et/ou organiques se présentant sous forme de monomères, soit à partir de polymères d'origine naturelle, semi synthétique ou synthétique. Elles sont fabriquées par une large variété de techniques. Ces nombreuses méthodes donnent naissance à des microsphères de taille, de forme, de texture (porosité et surface spécifique), et structure (réseau, rigidité) différentes. Les microsphères préparées peuvent présenter des propriétés spécifiques soit par elles même, ou bien par le jeu d'encapsulation de molécules ou particules présentant ces propriétés (fluorescence, radioactivité ou magnétisme) avec des degrés de porosité variables et des coefficients de diffusion différents.

La préparation de microsphères polymériques (Figure 1.4) est usuellement décrite en terme de procédé de formation (suspension, émulsion, dispersion, précipitation) ou par les matériaux précurseurs (monomères ou polymères) [22].

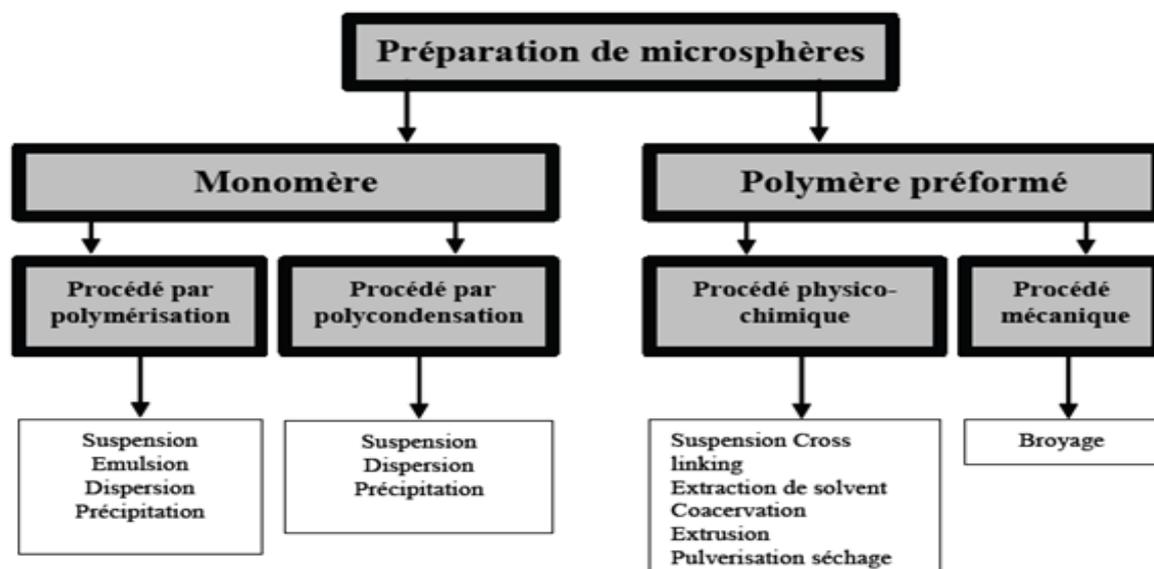


FIGURE 1.4 – Méthodes de fabrication de microsphères [22].

1.3.3.1. Inversion de phase :

La majorité des membranes polymères poreuses commercialisées sont élaborées via un procédé de séparation de phases. La séparation de phases (également appelée inversion de phase ou démixtion) résulte d'un changement d'état thermodynamique d'une solution de polymère initialement homogène. Le changement d'état thermodynamique peut être induit par différentes méthodes [49] :

- variation de la température ;
- évaporation différentielle du solvant d'une solution ternaire polymère/ solvant/ non-solvant ;
- intrusion d'un non-solvant dans une solution binaire polymère/solvant.

1.3.3.1.1. Principe général des procédés d'inversion de phases :

Tous les processus de séparation de phases sont basés sur les mêmes principes thermodynamiques. Dans tous les cas, le point de départ est une solution thermodynamiquement stable soumise ensuite à des conditions entraînant une démixtion telle qu'un abaissement de température ou l'intrusion d'un non-solvant.

L'inversion de phase induit la création de deux phases : une phase pauvre et une phase riche en polymère qui croissent suivant des mécanismes de nucléation-croissance ou de décomposition spinodale pour former l'architecture membranaire. Après démixtion liquide-liquide, la phase riche en polymère se solidifie et constitue alors la matrice membranaire. La phase pauvre est éliminée par des lavages successifs et laisse place aux pores de la membrane [49].

1.3.3.1.2. Techniques d'inversion de phases :

L'inversion de phase est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion [50-52].

a) Précipitation par évaporation de solvant :

Elle consiste à dissoudre un polymère dans un solvant volatil et l'étaler sur un support approprié. Le solvant est évaporé dans un milieu inerte (azote gazeux) pour éviter la vapeur d'eau (humidité de l'air) permettant d'obtenir des membranes homogènes et denses [53].

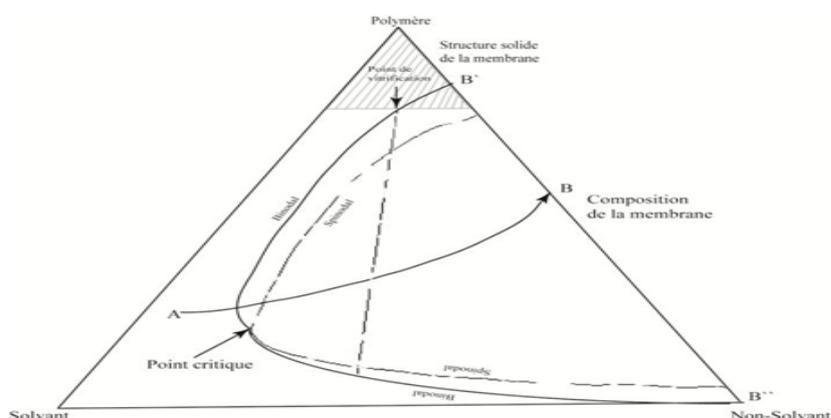


FIGURE 1.5 – Diagramme ternaire isotherme de formation des membranes par évaporation de solvant [53].

b) Précipitation à partir de la phase vapeur :

La technique est basée sur l'absorption de film polymérique (polymère + solvant) étalé sur un support approprié, de la vapeur de non solvant se trouvant dans l'air. La séparation de phase est provoquée par la pénétration de non solvant dans le film polymérique permettant d'obtenir une structure poreuse sans couche superficielle [51, 54].

c) Précipitation par évaporation contrôlée :

Pour cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant (le mélange agit comme solvant pour le polymère). Comme le solvant est plus volatil que le non solvant, son évaporation provoque une augmentation de la concentration en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane [50].

d) Précipitation par élimination de chaleur "cryogénie" :

Une solution polymérique est refroidie pour provoquer la séparation de phase et par conséquent la formation de la membrane. En général, cette technique est utilisée pour la préparation des membranes pour la microfiltration [55].

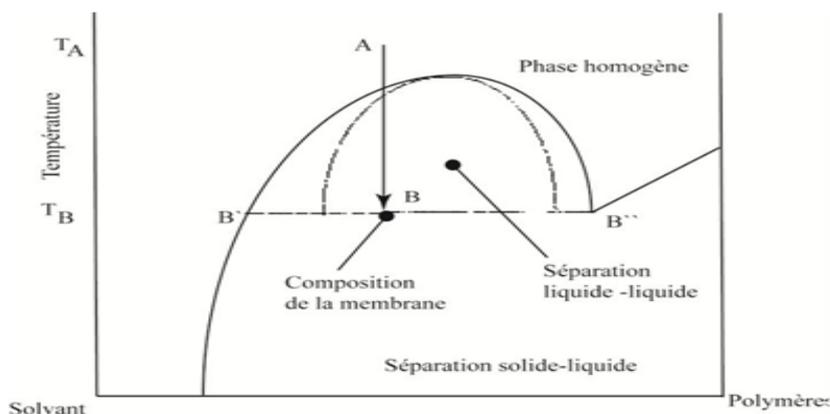


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase d'un système binaire (polymère-solvant) en fonction de la température [53].

e) Précipitation par immersion :

Cette technique consiste à l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant. La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [55, 56].

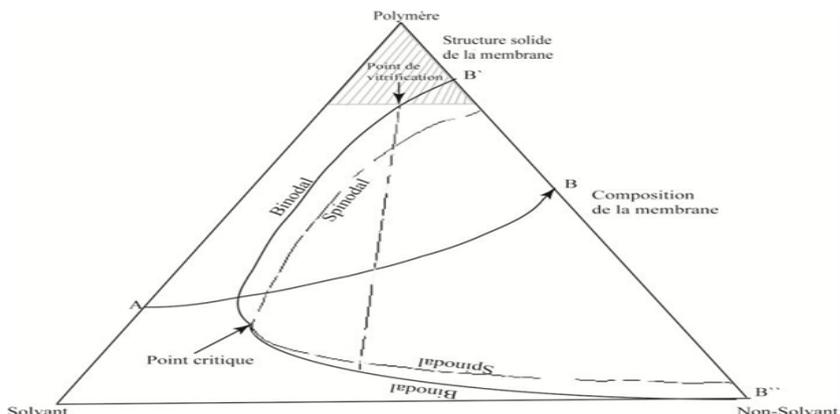


FIGURE 1.7 – Diagramme ternaire isotherme de formation des membranes par ajout de non solvant [53].

1.3.3.1.3. Facteurs influençant la formation des microsphères :

Pour les processus de formation des microsphères intégrant le phénomène d'inversion de phase, la structure de la microsphère formée sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non solvant sont rapides, ou en d'autres termes que la vitesse de précipitation des polymères est rapide. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont [57] :

- Le choix de polymère ;
- Le choix du système solvant-non solvant ;
- La composition de la solution polymère (additifs) ;
- La composition du bain de coagulation et sa température.

a) Le choix de polymère :

Le choix du polymère est important puisqu'il détermine le caractère hydrophobe ou hydrophile de la microsphère, en plus de la stabilité chimique et thermique. Il limite aussi le choix du solvant et le non solvant qui peuvent être utilisés pour préparer la membrane.

b) Système solvant-non solvant :

Plus le solvant est miscible avec le non solvant c'est-à-dire plus les interactions entre le solvant et le non solvant sont fortes (interactions de Van Der Waals et ponts hydrogènes), plus la diffusion de solvant vers l'extérieur de film et la vitesse de séparation des phases sont rapides et plus la vitesse de précipitation du polymère est importante plus la structure est poreuse.

c) Composition de la solution polymère :

La présence de non solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de précipitation du polymère. Ceci conduit à une structure plus poreuse.

d) Composition du bain de coagulation :

La présence du solvant dans le bain de non solvant, diminue la vitesse de séparation des phases par conséquent la vitesse de précipitation de polymère et la porosité de la membrane.

1.3.3.2. Formation de particules par polymérisation :

Le terme polymérisation est utilisé pour décrire la formation de chaînes polymères par croissance et réaction de monomères. Il y a quatre différentes techniques employées pour la

fabrication de particules par polymérisation, elles sont désignées par les termes "émulsion" et "suspension" en fonction de la taille des particules produites. Le procédé de polymérisation où apparaissent des précipités polymériques est appelé "polymérisation par précipitation". Le mot "dispersion" est utilisé pour décrire en général les dispersions liquide/solide, mais aussi pour les procédés qui peuvent être assimilés comme "polymérisation par précipitation stabilisée".

Autrement dit, la distinction entre les termes suspension, émulsion, précipitation, et dispersion sont très vagues, et pas toujours adéquats pour décrire les différents procédés de polymérisation. Arshady a récemment suggéré que les termes "suspension", "émulsion", "dispersion" et "précipitation" peuvent être clairement distingués en se basant sur quatre critères [24] :

- L'état initial du mélange de polymérisation.
- La cinétique de polymérisation.
- Le mécanisme de formation des particules.
- La forme et la taille des particules

a) La polymérisation en suspension :

Dans la polymérisation en suspension, l'amorceur est soluble dans le monomère et ils sont tous les deux insolubles dans le milieu de polymérisation. Le monomère, au moyen d'un agitateur et d'un agent de suspension (stabilisateur) approprié est suspendu dans le milieu sous forme de petites gouttelettes (microgouttes). L'agent stabilisateur forme une couche ou film protecteur autour des gouttes. Mais celui-ci ne peut pas être assimilé à un agent émulsifiant (tensio-actif) qui a un rôle différent dans la polymérisation en émulsion. Souvent la polymérisation est activée par un effet thermique (20-100°C), et ainsi laissée à une température constante jusqu'à un accomplissement total de la polymérisation. Dans ces conditions, les microgouttes de monomère sont converties directement en microsphères polymériques de taille sensiblement identique [58, 59].

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de microsphères de polystyrène en présence d'amorceur comme les peroxydes, avec des agents stabilisateurs hydrophiles [60].

b) Polymérisation en émulsion :

Dans la plupart des cas le monomère est insoluble dans le milieu de la polymérisation, il est donc émulsionné à l'aide d'un tensioactif. Ainsi le monomère se présente sous forme de gouttes (1-10 μm) avec un recouvrement micellaire (0,05-0,1 μm) dépendant de la nature du tensioactif et de sa concentration. L'amorceur est introduit dans le milieu mais n'est pas présent dans les gouttes de monomère. Donc, l'état initial du mélange de polymérisation en

émulsion est très différent de celui de la polymérisation en suspension ce qui implique un mécanisme de formation des particules complètement différent [61, 62].

La polymérisation est activée à une température comprise entre 40 et 80°C. Au départ de la réaction le milieu contient de nombreux objets différents qui vont s'organiser et former des particules de polymère entourées de tensioactif. Ainsi, après une période de croissance/nucléation jusqu'à épuisement des monomères présents dans le milieu, les particules peuvent atteindre une taille comprise entre 50 et 300 μm .

c) Polymérisations en précipitation et dispersion :

Dans la précipitation polymérisation, le mélange de la réaction est initialement homogène. Cependant le milieu de polymérisation utilisé dissout le monomère et précipite le polymère. Donc, les molécules de polymères initiales vont collapser et coaguler dans le milieu en formant des particules " nucléons ". Ces " nucléons " flocculent graduellement pour mener à la formation de particules précipitées d'où le terme polymérisation en précipitation.

Dans la dispersion polymérisation [63], l'état initial du mélange de polymérisation est le même que pour la polymérisation précipitation, mais dans ce cas le milieu de polymérisation est un mauvais solvant (pas un précipitant) pour le polymère formé.

Ainsi les chaînes polymériques s'accroissent, avant de précipiter dans le milieu. La nucléation et la formation des particules primaires sont pratiquement identiques à la polymérisation précipitation, la seule différence réside dans le fait que les particules primaires sont solubles dans le milieu de polymérisation. Donc, ces conditions de polymérisation (sans particule individuelle) mènent à la formation de particules monodisperses de taille comprise entre 0,1 et 10 μm .

1.3.3.3. Formation de particules par polycondensations :

Différents modes de polymérisation condensation (polycondensation) mènent à la production de microsphères polymériques sont généralement appliquées à la formation de microsphères organiques et inorganiques. En particulier, les polycondensations suspension et dispersion sont des méthodes de choix pour la préparation de microsphères inorganiques. Le mécanisme de formation des particules et leur stabilisation en suspension et dispersion polycondensation sont largement similaires aux homonymes en polymérisation. Bien que les technologies sol-gel ne soient pas usuellement décrites comme des procédés de polycondensation dispersion leur mécanisme peut être décrit en tant que tel. On peut aussi noter que l'émulsion polycondensation n'existe pas, par le fait qu'il n'y pas d'amorceur de réaction. Par contre, l'utilisation de deux monomères complémentaires (par exemple un diacide avec une diamine), chacun soluble dans un des deux liquides non miscibles, mène à une polyconden-

sation interfaciale dans le mélange de polycondensation. Ce mode de polycondensation est fréquemment utilisé pour la préparation de microcapsules plutôt que pour la conception de microsphères [64].

1.3.3.4. Formation de particules par gélification :

Tosa et coll [65] publient les premiers, une étude des conditions de gélification du kappa-carraghénane dans le cadre de son utilisation en tant que matrice de préencapsulation d'enzymes, et induisent la gélification par simple refroidissement ou par contact avec des ions métalliques, mono, di et trivalents, des amines, des dérivés d'acides aminés ou encore des solvants organiques miscibles à l'eau (méthanol, éthanol, acétone).

Les billes ou microsphères sont typiquement formées dans une procédure à deux étapes impliquant dispersion et durcissement. Les méthodes de dispersion se font soit par extrusion sous force gravitationnelle, sous liquide coaxial ou jet d'air, soit par émulsion. De nouvelles méthodes comme la gélification interne couplée à l'émulsion, le pontage interfacial ou la polymérisation interfaciale [66-68]. En utilisant la méthode par extrusion Layaly Obeid [69] a préparée des billes d'alginate et de chitosane magnétiques.

a) Synthèse par extrusion :

c'est une méthode qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de polymère à l'aide d'une seringue dans un bain de réticulant dans lequel s'effectue la gélification. La réaction rapide entre le polymère et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation [70, 71]. Les billes obtenues sont homogènes en taille. Leur diamètre, généralement de l'ordre du millimètre, est ajusté en jouant sur différents paramètres, notamment le diamètre interne de l'aiguille et la distance entre l'aiguille et la solution de réticulant [72]. Cette technique est largement utilisée car elle est simple à mettre en œuvre [73].

Il existe d'autres méthodes d'extrusion permettant une production des billes à plus grande échelle. En effet, au lieu de presser la solution aqueuse à travers une seringue avec une faible vitesse de flux pour former des gouttes à l'orifice de l'aiguille, il est également possible d'obtenir un jet à la sortie de l'aiguille par passage de la solution à une vitesse élevée. Ensuite, une vibration sinusoïdale à une certaine fréquence est transférée au liquide via une membrane. Il en résulte l'interruption du jet en gouttelettes homogènes

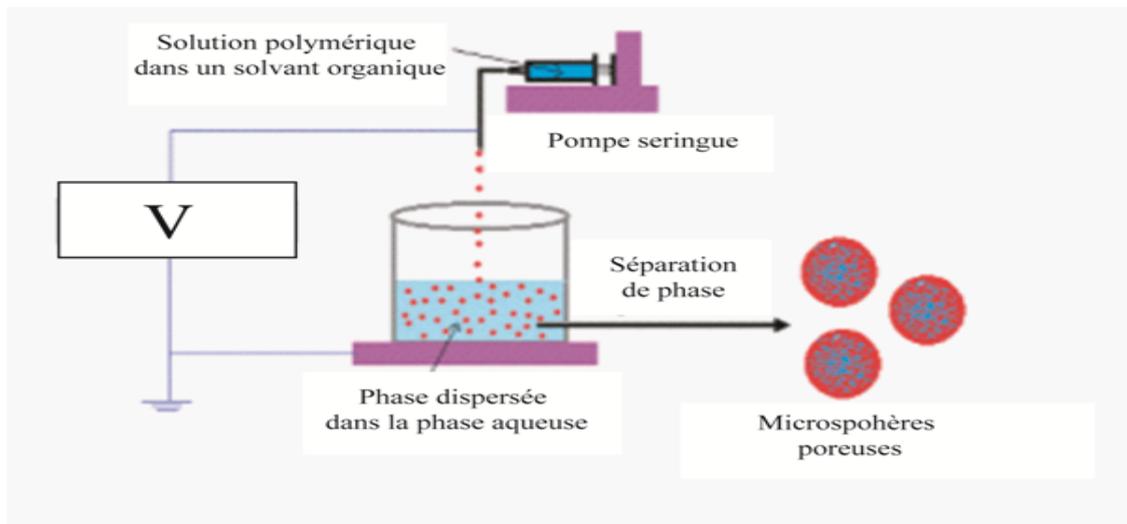


FIGURE 1.8 – Schéma de fabrication des microsphères par la méthode d'extrusion avec vibration [74].

b) Synthèse par émulsion :

Cette méthode implique la dispersion de la phase aqueuse formée par le polymère en une émulsion d'eau dans l'huile. Les gouttes dispersées sont durcies par refroidissement ou par addition d'un agent gélifiant [75].

c) Gélification d'un aérosol :

cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution de polymère à l'aide d'un électrospray. Les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille [76].

1.3.3.5. Séchage par atomisation (spray drying) :

Dans le séchage par atomisation le polymère est d'abord dissous dans un dissolvant organique volatil approprié tel que le dichlorométhane, l'acétone... etc. La dispersion est formée sous l'homogénéisation élevée de vitesse. Cette dispersion est alors pulvérisée dans un jet d'air chaud. L'atomisation mène à la formation des petites gouttelettes ou la brume fine dont le dissolvant s'évapore instantanément menant la formation des microsphères d'une taille s'étendent le μm 1-100. Les micro-particules sont séparées de l'air chaud à l'aide d'un séparateur cyclonique tandis que la trace du dissolvant est enlevée par le séchage sous vide. Un des avantages principaux de ce processus représentés sur le schéma suivant, c'est qu'il est rapide et mène à la formation des micros particules poreuses.

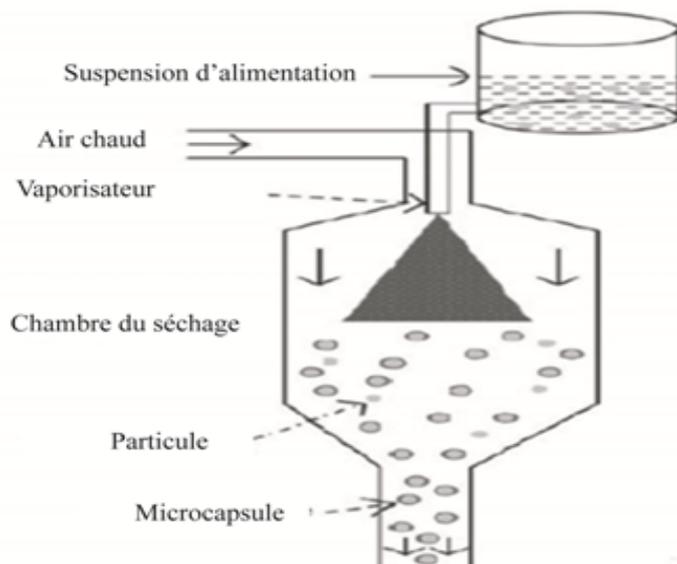


FIGURE 1.9 – Schéma de fabrication des microsphères par la méthode de Séchage par atomisation (spray drying) [77].

1.3.3.6. Procédés d'évaporation et d'extraction de solvant :

La méthode d'évaporation de solvant repose sur l'évaporation de la phase interne d'une émulsion sous agitation. Les étapes sont résumées comme suit :

- Initialement, le matériau d'enrobage, généralement un polymère hydrophobe, est dissous dans un solvant organique volatil. La molécule active à encapsuler est alors soit dissoute, soit dispersée dans la solution organique.
- La phase organique est émulsionnée sous agitation dans une phase aqueuse, contenant un agent tensioactif.
- Une fois l'émulsion établie, le solvant organique diffuse progressivement dans la phase continue sous agitation pour s'évaporer, laissant le polymère précipiter sous forme de microsphères

Ce procédé permet la fabrication de microsphères de taille entre 0,5 et 200 μm .

Le rendement de production peut aisément s'approcher de 100 %.

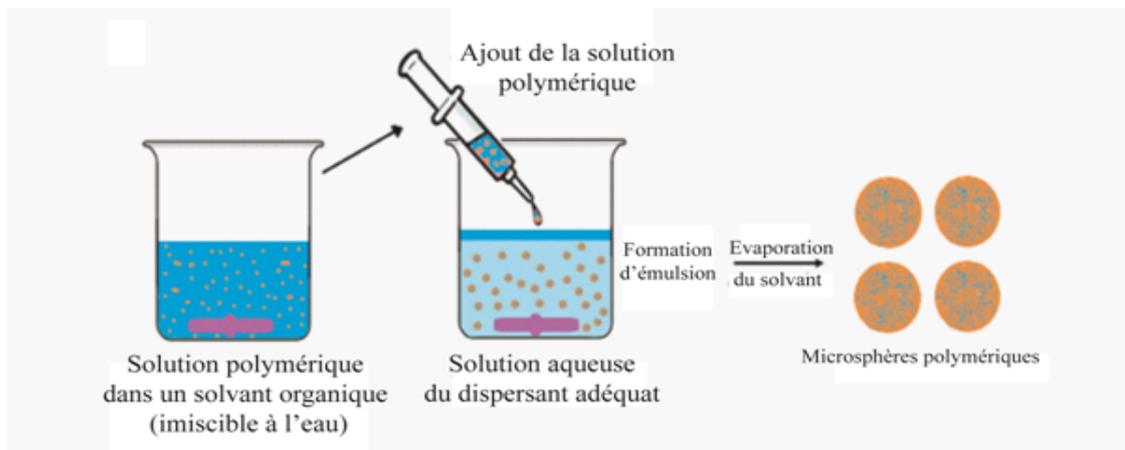


FIGURE 1.10 – Schéma de fabrication des microsphères par évaporation de solvant [78].

1.3.4 Méthode d'imprégnation :

Les différentes méthodes utilisées pour l'immobilisation d'un extractant dans la structure macroporeuse d'un support polymérique ont été classifiées par Warshawsky comme suit [79] :

1.3.4.1. Méthode sèche :

C'est la méthode la plus largement répandue, l'extractant est directement adsorbé par le support polymérique macroporeux en mettant ce dernier en contact avec une solution d'extractant. Le solvant organique est éliminé par évaporation. La résine imprégnée obtenue est un système binaire (Polymère- Extractant).

Cette méthode convient particulièrement à l'imprégnation des extractant hydrophobes comme : les amines, les cétones et les esters [80, 81].

1.3.4.2. Méthode humide :

Avant de mettre en contact le polymère avec l'extractant, ce dernier doit être dilué dans une quantité prédéterminée de diluant. Les diluants utilisés sont typiquement des solvants organiques tels que : l'hexane, l'éthanol et l'acétone ; le mélange de diluant avec l'extractant est alors placé en contact avec le support polymérique jusqu'à ce que le polymère absorbe toute la phase organique.

La résine imprégnée obtenue est un système ternaire (Polymère - extractant - solvant organique) [82].

1.3.4.3. Méthode d'addition d'un modificateur :

Cette méthode est considérée comme un hybride de la méthode sèche et humide où un modificateur favorisant la pénétration de l'eau dans le polymère est ajouté. Le diluant est

alors évaporé comme dans la méthode sèche. La résine imprégnée obtenue est un système ternaire (Polymère- extractant-agent modifiant).

Les deux dernières méthodes ont été proposées comme modification pour la méthode sèche à cause de la nature hydrophobe prise par les résines imprégnées obtenues par cette méthode. Dans les deux cas, il est nécessaire d'ajouter un troisième constituant (un solvant dans la méthode humide ou un agent modifiant dans la méthode d'addition de modificateur) ou plusieurs constituants au système.

Pour rendre la résine plus hydrophile, sans être obligé d'ajouter un troisième constituant au système, une nouvelle méthode a été proposée [83, 84]. Cette dernière consiste à mettre le polymère en contact avec une solution d'extractant, constituée d'un mélange de solvant organique et d'eau. A titre d'exemple l'éthanol, acétone ou méthanol avec de l'eau, dans ce cas la résine imprégnée obtenue est un système ternaire (Polymère-Extractant-Eau) et qui peut être binaire (Polymère-Extractant).

La quantité d'extractant retenue par la résine dépend du rapport volumique (solvant organique/ eau) constituant la solution d'imprégnation [85].

1.3.4.4. Méthode dynamique sur colonne :

Dans cette méthode, le polymère est placé en contact avec un diluant jusqu'à ce qu'il devient entièrement gonflé, ensuite il est introduit dans une colonne, puis un passage d'une solution organique contenant le mélange (diluant-extractant) jusqu'à ce que les concentrations de l'extractant à l'entrée et à la sortie soient identiques. La résine obtenue est alors lavée avec de l'eau.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide très efficace, elle est applicable non seulement à l'échelle de laboratoire mais aussi à l'échelle industrielle [86].

1.3.5 Extraction par les microsphères :

L'extraction liquide solide permet le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase aqueuse vers une phase solide. Les principaux paramètres assurant la description des performances en extraction sont les suivantes :

- Rendement d'extraction $E(\%)$:

C'est une grandeur utile dans le plan pratique, c'est le rapport du nombre de moles de M extraites sur celles qui s'y trouvent initialement dans la solution aqueuse.

$$E (\%) = (\text{nombre de moles extraites} / \text{nombre de moles totale}) * 100$$

$$E (\%) = ([M]_{\text{org}} / [M]) * 100$$

$E (\%)$: Le rendement de l'extraction, il est compris entre 0 et 100.

- Rendement ou pourcentage de réextraction E_r (%) :

Toute opération d'extraction est suivie d'une réextraction, le rendement de réextraction est défini comme étant l'efficacité d'une solution à réextraire le colorant du complexe formé avec l'extractant dans l'adsorbant

$$E_r (\%) = ([M] \text{ réex} / [M]_{\text{org}}) * 100$$

Avec : $[M]$ réex : La concentration totale de colorant dans la phase aqueuse (mg/l). $[M]_{\text{org}}$: La concentration totale du colorant dans la phase solide (microsphères) (mg/l).

1.3.6 Méthodes d'extraction :

Il existe deux méthodes d'extraction et de séparation qui sont [87] :

1.3.6.1. Système batch :

Cette méthode consiste à mettre une solution aqueuse (à un pH donnée) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire en contact avec une quantité d'un adsorbant fonctionnelle. Le mélange est soumis à une agitation pendant un temps bien déterminé et à une température donnée. L'évolution de la concentration de la phase est suivie en fonction de temps.

1.3.6.2. Sur colonne :

L'adsorbant est placé dans une colonne, ou il formera un lit bien tassé, puis on fait écouler une solution aqueuse (à pH donnée) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire pendant un temps bien déterminé, avec un débit donnée, des prélèvements successifs

Chapitre 2 :
Procédures
expérimentales et
méthodes
d'analyses

Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

Le présent chapitre est consacré à la description de différents produits chimiques utilisés et l'ensemble des expériences effectuées.

2.1 Produits utilisés :

TABLE 2.1 – Caractéristiques des produits utilisés.

Produits	Propriétés
Acétone	Formule chimique : CH_3COCH_3 Mass molaire : 58,08 g/mol Point de fusion : $-94,6\text{ }^\circ\text{C}$ Point d'ébullition : $56,05\text{ }^\circ\text{C}$ Densité : 791.00 kg/m^3
Dodécane	Formule chimique : $C_{12}H_{26}$ Mass molaire : 170 g/mol Point de fusion : $-9.65\text{ }^\circ\text{C}$ Point d'ébullition : $216,32\text{ }^\circ\text{C}$ Densité : 750 kg/m^3
Ethanol	Formule chimique : C_2H_6O Mass molaire : 46,0684 g/mol Point de fusion : $-114\text{ }^\circ\text{C}$ Point d'ébullition : $79\text{ }^\circ\text{C}$ Densité : 789 kg/m^3

L'acide chlorhydrique (HCl)	Mass molaire : 36,46094 g/mol Point de fusion : -30 °C, 37 % HCl Point d'ébullition : 48 °C, 38 % HCl Densité : 1,18 kg/m ³
Diméthylformamide (DMF)	Formule chimique : $COHN(CH_3)_2$ Mass molaire : 58,08g/mol Point de fusion : -61°C Point d'ébullition : 153 °C. Densité : 0,944 kg/m ³

◇ **L'acide di-2-éthyl hexyl phosphorique (D2EHPA) :**

Le DEHPA est un agent extractant organophosphoré acide, disponible, très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^\circ C$). Dans ces conditions de température, il peut être utilisé pour effectuer plusieurs extractions par solvant pendant plusieurs mois sans risque de dégradation. Mais si on dépasse cette température la décomposition devient très rapide. Le DEHPA est un extractant acide de constante d'acidité $K_a = 1,19 \cdot 10^{-2}$ [88], c'est un bon extractant pour des molécules organiques tel que ; les acides aminés et les colorants basiques [89,90].

- Sa masse moléculaire de 322, 43 g/mol.
- Sa densité de 0,976.
- Son point d'ébullition : 393 °C.
- Son point de fusion : -50 °C.

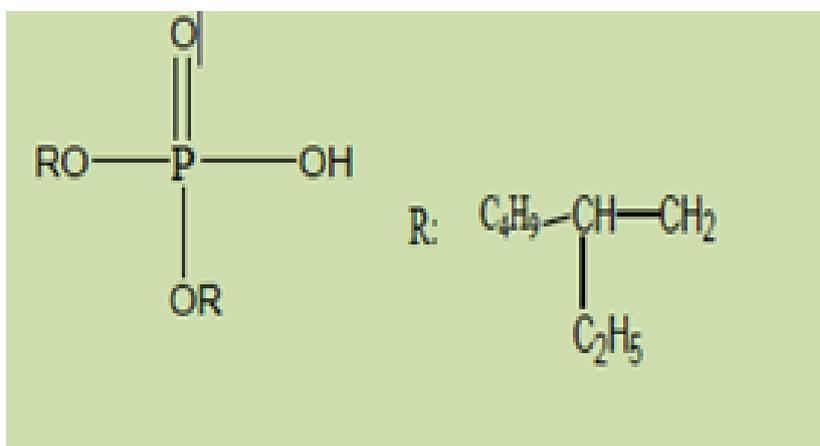


FIGURE 2.1 – Structure chimique du D2EHPA

◇ **Polyéther éther cétone modifié :**

Le polyéther éther cétone (PEEK) est un polymère semi-cristallin de propriétés chimiques et thermiques élevées. Il est insoluble dans les solvants usuels tels que diméthyl formamide (DMF), diméthyl acétamide (DMAc), dichloroéthane... à température ambiante. Il présente un module de Young et une résistance à la rupture d'ordre de 3,9 GPa et de 100 MPa respectivement [91]. Récemment, PEEK a été modifié par l'ajout d'un groupement cétonique à la chaîne polymérique générant un polymère ayant les mêmes propriétés chimiques et mécaniques que le PEEK mais plus amorphe et soluble dans les solvants polaire et dans certain solvants chlorohydrocarbure tels que le chloroforme, dichlorométhane, tétrahydrofurane... appelé polyéther éther cétone modifiée ou poly (oxa-p-phenylene-3,3-phtalido-pphenylene- oxa-p-phenilene-oxy-phenylene) (PEEK-WC) [92-95].

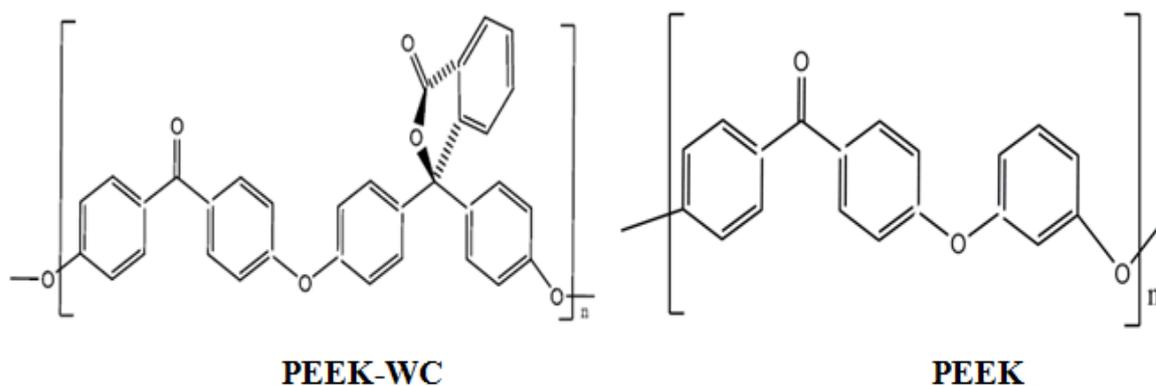


FIGURE 2.2 – Formules développées de polyéther éther cétone (PEEK), polyéther éther cétone modifiée (PEEK-WC).

◇ **Rhodamine B :** Rhodamine B est un colorant basique qui a été développé en 1887 par Ceresole. Il est utilisé comme colorant textile et du papier, en tant que pigment, et en tant que réactif de coloration pour la détection des graisses et des huiles. Certains matériaux de pétrole modifiés tels que les alkydes tache avec de la rhodamine [96]. La Rhodamine B a été utilisé comme colorant fluorescent dans les encres (bille, impression), teintures pour bois, peintures badigeonner, et le cirage.

- Sa masse molaire est de 479,01 g/mol
- Sa longueur d'onde maximale est de 555 nm

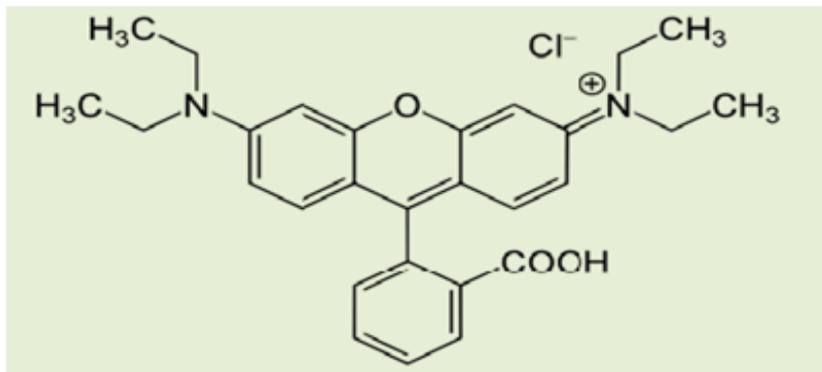


FIGURE 2.3 – Structure chimique de la Rhodamine B

◇ Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium, est soluble dans l'eau 50 (g/l) et moins soluble dans l'alcool 10 (g/l). Sa formule chimique est ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), une masse molaire de 319,852 g mol⁻¹. Le bleu de méthylène est un dérivé azoté, c'est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [97]. Il est aussi est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 (mg/L) et 2 (mg/l) respectivement [98,99]. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

- Sa masse molaire est de 319,85 g/mol.
- Sa longueur d'onde maximale est de 675 nm

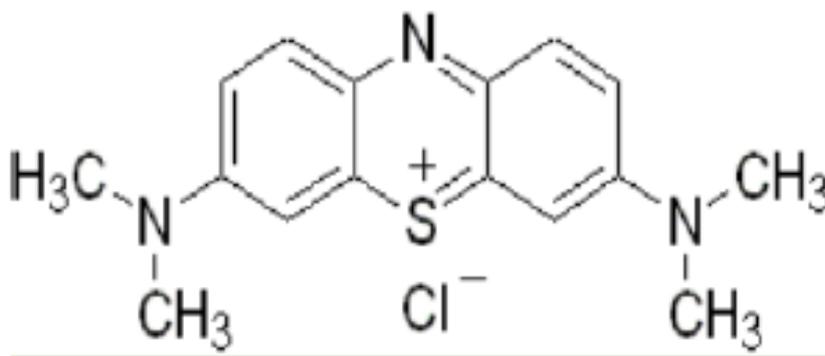


FIGURE 2.4 – Structure chimique de bleu de méthylène

2.2 Préparation et caractérisation des microsphères :

Les solutions polymériques homogènes ont été préparées à base de PEEK-WC à 10% dans du DMF dopées avec 2% de PVP-K17 comme agent porogène. La solution est gardée sous agitation pendant 48 heures pour assurer une bonne dissolution du polymère. Le D2EHPA a été ajouté à des rapports différents avec le polymère à : 0,5, 1, 1,5, 2 et 3 % en poids. Chaque solution a été utilisée en tant que phase (I) pour la préparation des microsphères. Le dodécane a été choisi en tant que phase organique (phase (II)), tandis que le bain de coagulation (phase (III)) contenait un mélange d'éthanol et d'eau à 1 :1 (en volume). La viscosité de la solution de polymère a été mesurée par un rhéomètre de type Brookfield DV III-ULTRA, à 25 °C.

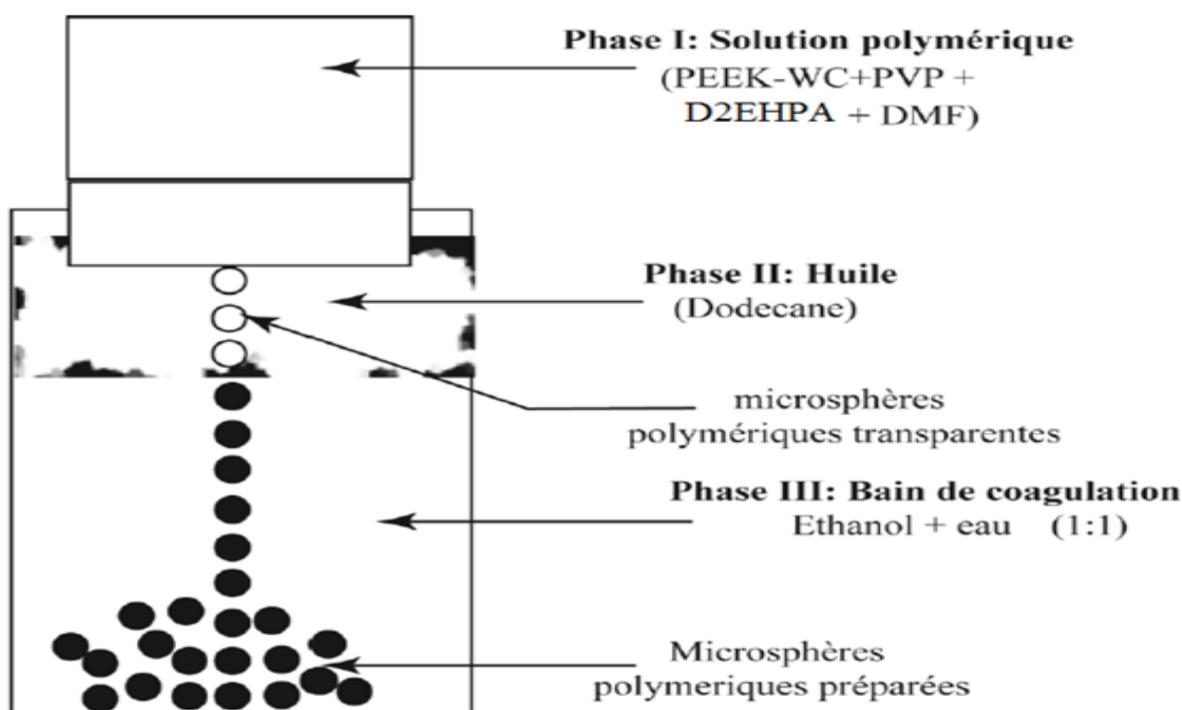


FIGURE 2.5 – Schéma de la préparation des microsphères.

La préparation des microsphères a été réalisée par égouttement à travers un module contenant un film en polyéthylène monopore de taille entre 600 à 800 μm . La vitesse d'égouttement est réglée de façon à éviter que deux gouttes s'écrasent l'une contre l'autre. Les gouttelettes transparentes de la solution polymérique traversent la phase huileuse de dodécane (phase II) tout en conservant leurs formes sphériques, et au contact avec le coagulant (eau + éthanol) (phase III), par échange entre le solvant et le non solvant, les gouttelettes se solidifient et forment des microsphères blanches et solides. Ainsi, les microsphères obtenues sont filtrées, lavées avec l'eau distillée et séchées dans une étuve à 40 °C. Les microsphères préparées ont été caractérisées par :

- L'analyse de la morphologie à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type FEI QUANTA 200.
- La détermination de la surface spécifique à l'aide de la technique BET de type QUANTA-CHROM NOVA 2000e
- La mesure de la distribution de la taille des particules à l'aide d'un micromètre numérique.
- L'analyse thermogravimétrique à l'aide d'un appareil de type LINSEIS STA PT 1600.

- L'application à l'adsorption de la Rhodamine B et de bleu de méthylène sur colonne.

2.3 Extraction du colorant :

Pour réaliser l'expérience d'extraction en colonne, des quantités de 0,4g des microsphères ont été introduites dans une colonne en verre, de diamètre interne bien déterminé.

Un volume de 100 ml de la solution aqueuse de colorant, contenu dans un bécher, alimente en circuit fermé la colonne d'extraction. Cette alimentation est assurée par une pompe péristaltique de type HEIDOLPH pumpdrive 5001, à débit constant.

L'étude de la cinétique d'extraction des colorants par les microsphères présente un intérêt pratique considérable. Elle permet de déterminer les conditions optimales de leur mise en œuvre au cours d'une opération industrielle.

Dans ce travail, on a essayé d'optimiser les paramètres suivants :

- La concentration initiale de colorant.
- La concentration de D2EHPA.
- Le diamètre de la colonne.
- La masse des microsphères.
- La température de la solution aqueuse à traiter.

Des échantillons de 0,5ml ont été pris à des intervalles de temps bien déterminés de la solution aqueuse en utilisant une micropipette. Ces échantillons ont été dilués avec 9,5 ml de l'eau distillée afin de les faire passer aux analyses par la spectroscopie Ultra-violet-visible avec des longueurs d'onde de 555 et 675 nm pour la Rhodamine B et le bleu de méthylène respectivement. La durée totale de chaque expérience est 6 heures.

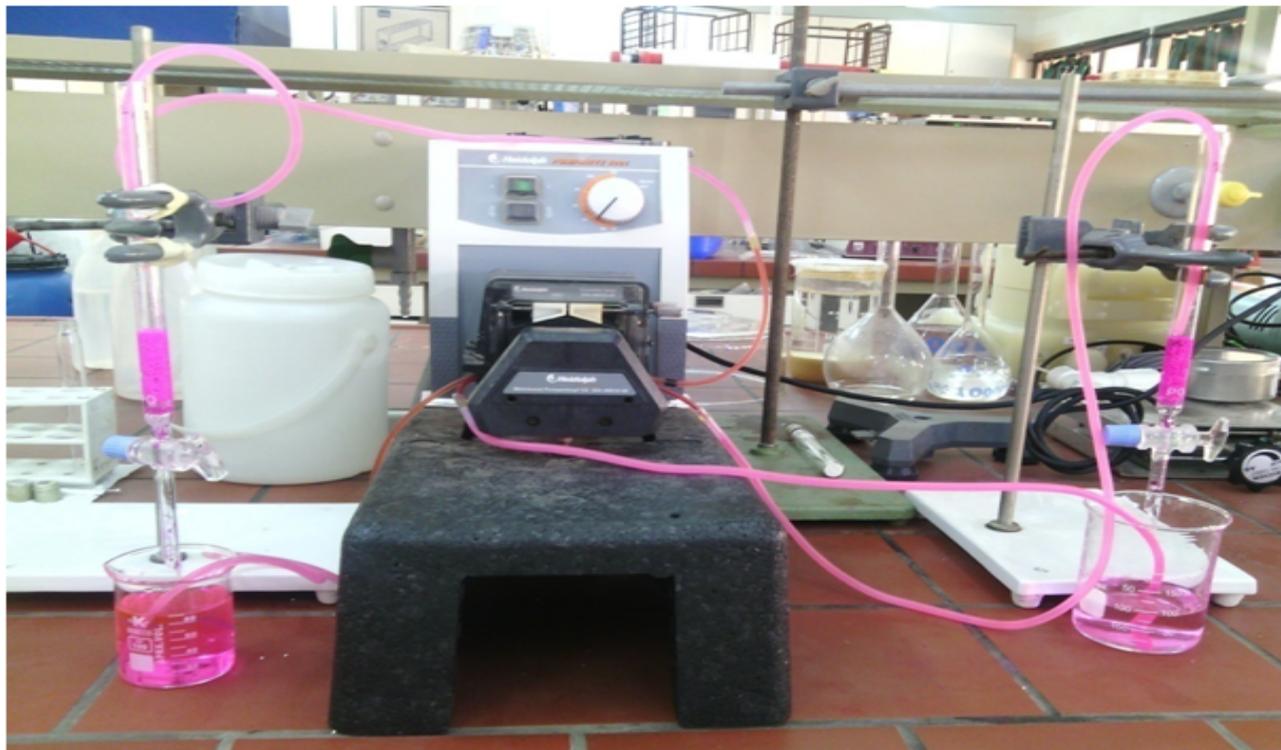


FIGURE 2.6 – Montage utilisé pour l'extraction et la régénération de la Rhodamine B par les microsphères.

2.4 Méthodes d'analyses :

a) Analyse par le Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Les matériaux sont souvent complexes de part de la composition, la texture et la surface des phases présentes. Leur analyse par microscopie électronique à balayage permet de les visualiser avec un pouvoir de résolution modulable entre (10^{-4}) et (10^{-10}) m. Le MEB est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses. L'image est obtenue à partir du rayonnement réfléchi par suite de l'interaction électron-matière, avec une résolution d'ordre de 5 nm et un grandissement variant de 20 à 105. La technique présente l'avantage de permettre l'examen d'échantillon massif avec une très grande profondeur de champs d'où une impression de vision tridimensionnelle. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électron.

b) Caractérisation texturale par la BET :

La méthode la plus utilisée pour la mesure de la surface spécifique est la méthode de la BET mise en point par Brunauer, Emmett et Teller en 1936. Cet essai consiste à déterminer la surface spécifique d'une poudre par adsorption physique d'un gaz sur la surface du solide et par mesure de la quantité de gaz correspondant à une couche monomoléculaire. Le gaz adsorbant peut être l'azote ou le krypton (pour des surfaces de particules inférieures à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) introduit avec un gaz vecteur (hélium). Pour cela on dispose d'une cellule d'adsorption contenant l'adsorbant. Le gaz est introduit dans la cellule et on mesure la pression d'équilibre. L'introduction d'une succession de dose de gaz permet alors de déterminer l'isotherme d'adsorption point par point. Cette isotherme relie le volume (V) de gaz adsorbé à (X) rapport entre la pression (P) du gaz et (P^0) sa pression de vapeur saturante.

c) La spectroscopie Ultra-violet-visible "UV-Visible" :

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ;

- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu ;

- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde (λ) traversant un milieu homogène d'épaisseur l. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.1)$$

Avec :

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages.

d) Thermogravimétrie (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif, la caractérisation des matériaux par mesure directe de la variation de leur masse en fonction de la température et/ou du temps. Cette technique consiste à chauffer l'échantillon sous une atmosphère inerte ou réactive, tout en mesurant sa masse. La perte de poids est généralement une courbe en fonction du temps et de la température. L'ATG est également utilisée pour déterminer la teneur en non-combustibles (tels que des composés métalliques) par un chauffage à air.

Chapitre 3 :

Résultats et

discussions

Résultats et discussions

3.1 Formation des microsphères :

Des microsphères polymériques fonctionnalisées à base de polyéther éther cétone modifié (PEEK – WC) ont été préparées en utilisant le processus d’immersion - précipitation. Dans le système étudié (PEEK-WC/DMF/D2EHPA), la formation de microsphères dépend essentiellement du rapport (PEEK -WC /D2EHPA) utilisé. A cet effet, des mesures de la viscosité des différentes solutions ont été effectuées. Il en résulte que l’ajout de D2EHPA induit la diminution de la viscosité de la solution polymérique en raison de son effet plastifiant et qu’à partir du rapport (1 :2), la solution (polymère+ extractant) devient hétérogène, comme le montre la figure (3.1) ci-dessous, la mesure de viscosité se révèle inaccessible et la formation des microsphères devient impossible. Cela peut être expliqué par l’excès de l’extractant (D2EHPA), qui joue le rôle d’un coagulant et conduit à la précipitation du polymère. Des résultats similaires ont été obtenus même si le système (polymère+ extractant) est chauffé à des températures plus élevées à savoir 40 et 50°C pendant 48h.

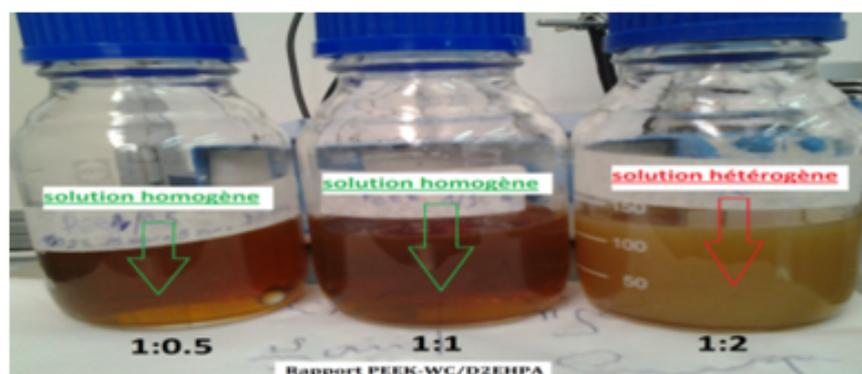


FIGURE 3.1 – Nature des solutions obtenues pour les différents rapports(PEEK-WC/D2EHPA) utilisés.

TABLE 3.1 – Caractéristiques des produits utilisés.

Polymère	Additif	Rapport	Bain de Coagulation	Viscosité
PEEK-WC % (w/w)	PVP % (w/w)	PEEK-WC/ D2EHPA	Ethanol /eau % (V/V)	(CP)
10	2	1 : 0	50/50	116
		1 : 0,5		106
		1 : 1		100
		1 : 1,5		90,5
		1 : 2		//
		1 : 3		//

3.2 Caractérisation des microsphères :

3.2.1 Distribution des tailles des microsphères :

La distribution des tailles des microsphères, avec et sans D2EHPA, a été mesurée manuellement en mesurant le diamètre d'un échantillon de 100 particules à l'aide d'un micromètre numérique. La figure (3.2) représente la distribution de diamètre des microsphères. On constate que l'addition de DEPHA affect considérablement le diamètre des particules en particulière pour les rapports (1 :1) et (1 :1,5), où la taille des microsphères varie de 0,037 mm à 0,057 mm. Cette variation est due à la diminution de la viscosité de la solution engendrant la formation rapide des gouttelettes a la sortie du film monopore (module de préparation).

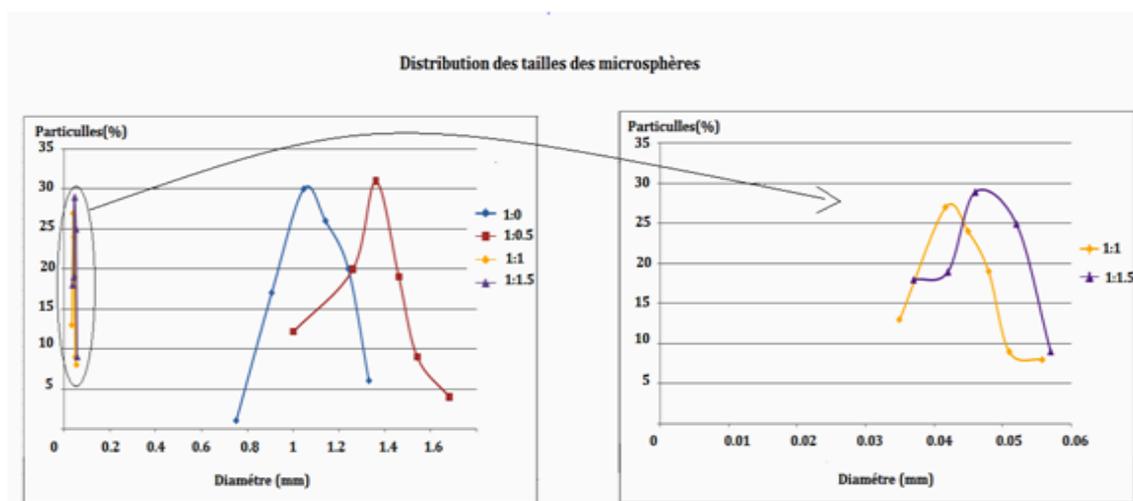
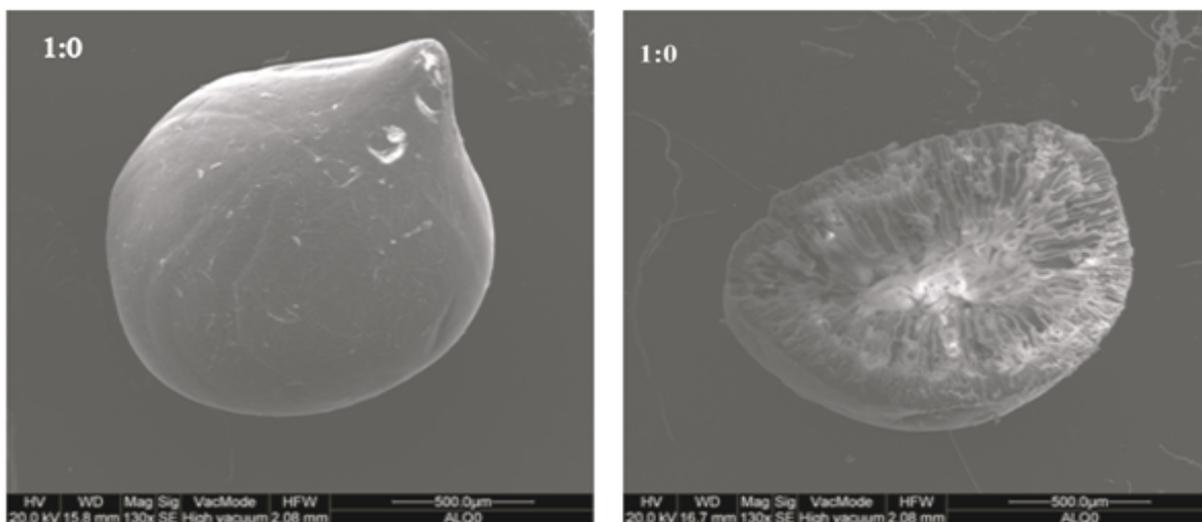


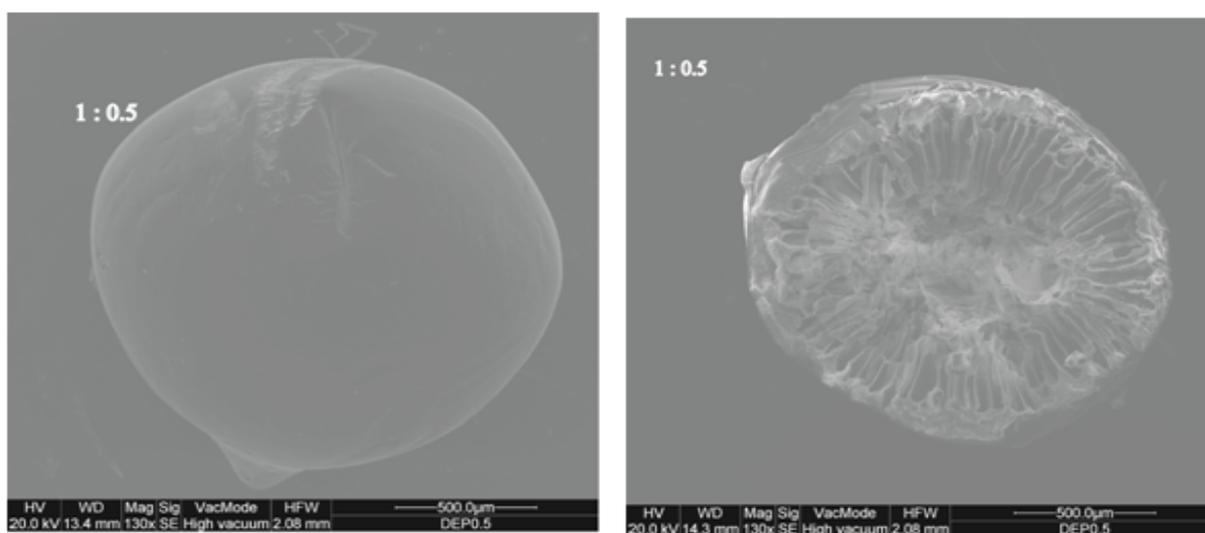
FIGURE 3.2 – Distribution de tailles des microsphères avec et sans D2EHPA.

3.2.2 Morphologie des microsphères :

La morphologie des microsphères à base de PEEK-WC a été examinée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB des MS présentées dans la figure (3.3) montre des microsphères sphériques avec une petite queue et une surface externe rugueuse irrégulière ont été obtenues. Toutes les microsphères, par l'analyse de leur section, présentent une structure asymétrique caractérisées par une couche superficielle microporeuse et une couche interne macroporeuse sous forme de canaux orientés vers une cavité centrale, ce qui révèle une séparation de phase instantanée lors de processus de leur formation. Toutes fois l'ajout du D2EHPA à des rapports (1 :1) et (1 :1,5) a un effet signifiant sur la morphologie, où la taille des pores de la couche interne a été réduite considérablement et irrégulière comparés au polymère vierge ou a faible contenance de D2EHPA (1 :0.5). Ce qui coïncide avec la taille des particules.



A: PEEK-WC/D2EHPA 1: 0 (polymère vierge)



B: PEEK-WC/D2EHPA 1: 0.5

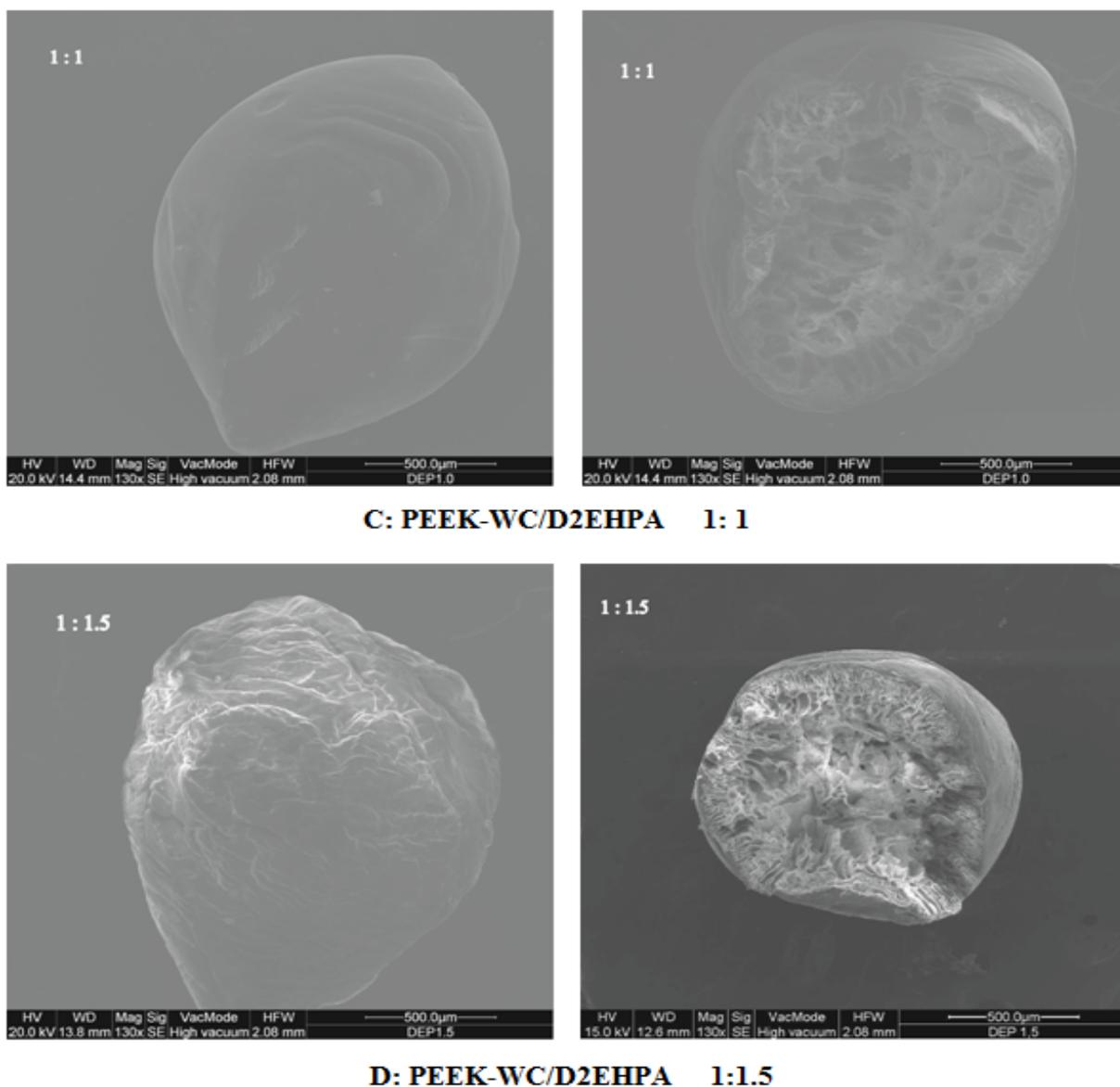


FIGURE 3.3 – Les images MEB de PEEK-WC avec et sans D2EHPA

3.2.3 Analyse BET :

Des résultats présentés dans le tableau ci-dessous, il en ressort que la présence du D2EHPA dans les solutions polymériques à des rapports (1 :1 et 1 :1,5) induit une diminution de la viscosité de la solution. Cependant, une réduction considérable dans la surface spécifique qui passe de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le polymère vierge à $0,474$ et $0,349 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les microsphères C et D.

A partir des analyses de désorption par BJH, on constate une diminution de la surface totale des pores après ajout de DEPHA qui passe de $6,453$ à $1,426 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les microsphères A (1 :0) et D (1 :1,5) respectivement. Le diamètre des pores est de l'ordre de nanomètre ce qui traduit par une structure mésoporeuse des microsphères préparées [100].

TABLE 3.2 – Caractéristiques des produits utilisés.

Microsphères	Surface BET(m^2/g)	Analyses de désorption BJH	
		Surface totale des pores(m^2/g)	Rayon des pores (Å)
A 1 :0	9,709	6,453	15,68
B 1 :0,5	9,139	6,185	17,675
C 1 :1	0,474	4,182	15,638
D 1 :1,5	0,349	1,426	17,522

3.2.4 Analyse thermique :

Le processus de décomposition des microsphères, présenté dans la figure (3.4), montre deux niveaux de perte de poids excepté pour le polymère vierge, où le thermogramme présente une seule étape de dégradation aux environs de 400°C . La première perte de poids entre 180°C et 320°C est proportionnelle à la quantité de D2EHPA, où on enregistre des pertes de 10, 15 et 20% pour les microsphères B, C et D respectivement. Elle correspond à la décomposition de D2EHPA et des résidus du PVP-K17, la dégradation de la chaîne polymérique est observée au delà de 400°C .

Des résultats similaires ont été obtenus par Shanthana et al [30]. Ils rapportent deux principaux niveaux de pertes de poids pour le système étudié PEEK-WC/ CYPHOSIL 101 où le premier est attribué à la dégradation de CYPHOSIL 101 et le deuxième à la dégradation de la chaîne polymérique.

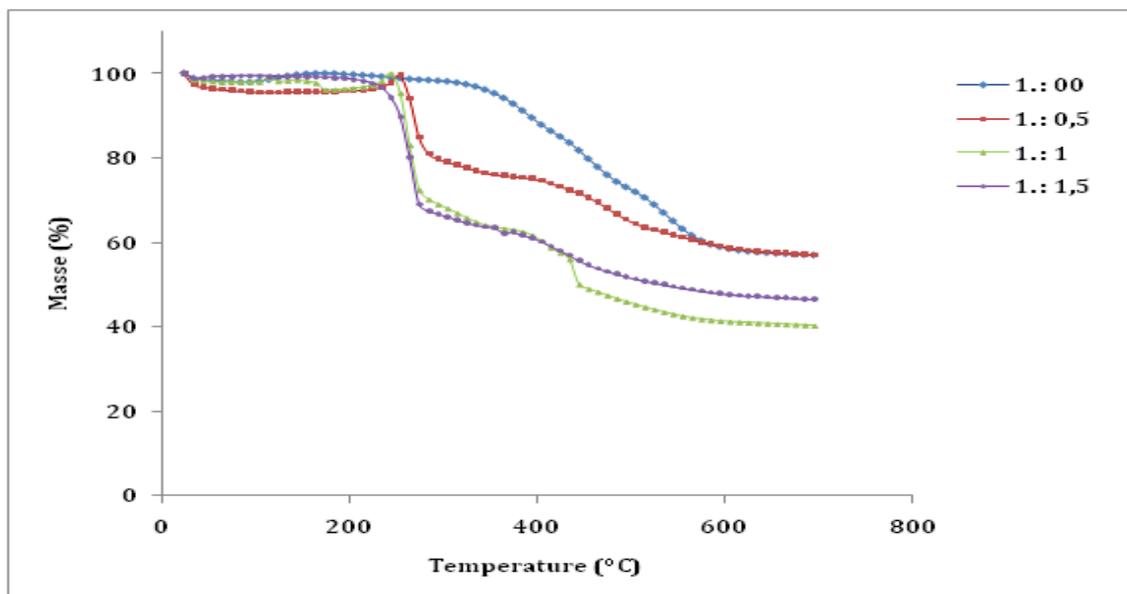


FIGURE 3.4 – Thermogramme ATG des microsphères préparées.

3.3 Application à l'adsorption des colorants :

3.3.1 Effet de concentration de D2EHPA :

Trois types de microsphères ont été préparés en variant le pourcentage de D2EHPA dans le polymère à savoir : B (1 :0,5), C (1 :1) et D (1 :1,5), les résultats d'extraction de la Rhodamine sont représentés sur la figure (3.5).

Des résultats obtenues, il en ressort que le taux d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité du D2EHPA dans les microsphères. Cependant, une diminution de taux d'extraction a été enregistrée pour les microsphères (1 :1,5) qui peut être expliqué par la faible surface spécifique ($0,349 \text{ m}^2/\text{g}$) comparés aux microsphères C (1 :1) qui présente une plus grande surface spécifique ($0,474 \text{ m}^2/\text{g}$) et une surface total des pores importante ($4,182 \text{ m}^2/\text{g}$)

Les microsphères C (1 :1) ont été choisies pour la suite de l'étude.

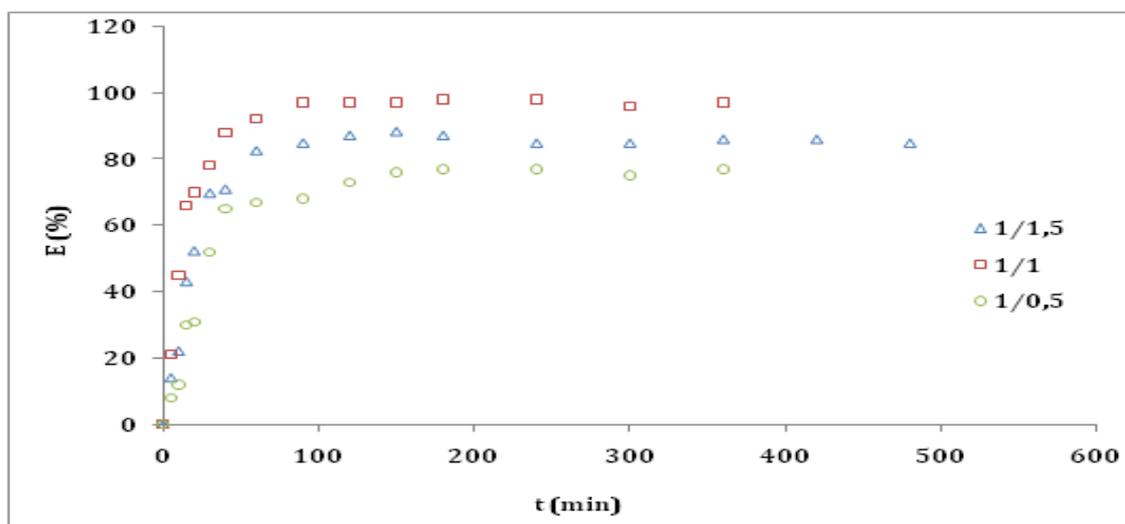


FIGURE 3.5 – Influence de la concentration de D2EHPA sur le taux d'extraction de la RHB. $Q_e=0,145 \text{ ml/s}$. $m(\text{MS})=0,4 \text{ g}$. $D(\text{colonnes})=1 \text{ cm}$. $H=3,3 \text{ cm}$. $[\text{RHB}]=10 \text{ ppm}$. $PH_i=4,58$; $PH_f=3,62$.

3.3.2 Effet de la concentration initiale de la Rhodamine B :

Les résultats du rendement d'extraction en fonction de la variation de la concentration initiale de la Rhodamine B sont représentés sur la figure (3.6). Il en résulte que le taux d'extraction en variant la concentration initiale de 10 à 100ppm, avoisine les 98% pour les microsphères (1 :1). Ce qui est traduit par la présence des sites actifs pour la fixation de la Rhodamine B.

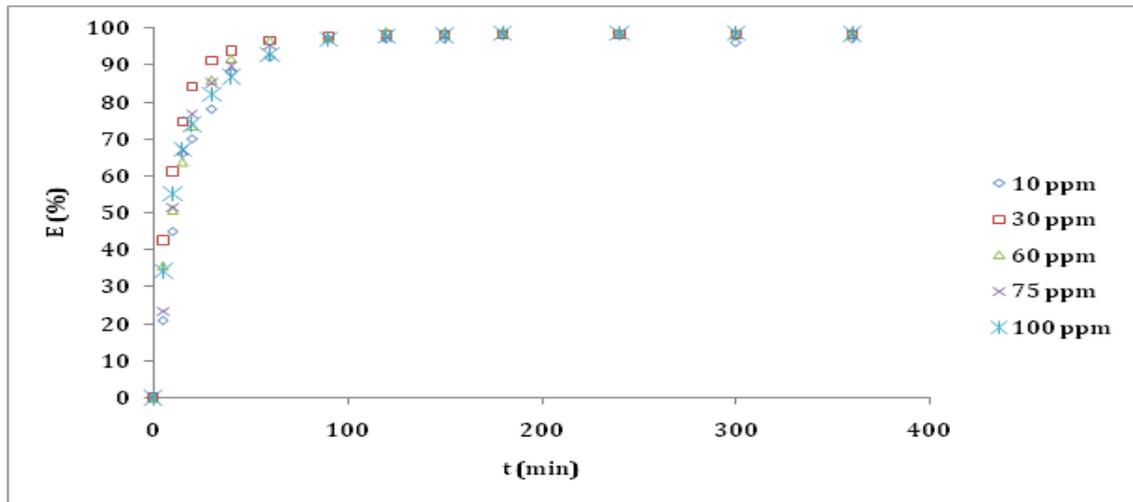


FIGURE 3.6 – Influence de la [RHB] sur le taux d'extraction. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. $m(\text{MS})=0,4\text{g}$. MS (1 :1). D (colonne)=1cm. $H=3,3\text{cm}$. $PH_i=4,56$; $PH_f=3,12$.

A l'équilibre, comme le montre la figure (3.7), la quantité adsorbée est de plus en plus grande lorsqu'on augmente la concentration de la RHB, cette augmentation est due à la présence d'un plus grand nombre de moles d'adsorbat et des sites actifs encor libres. Les MS ont atteint la valeur de (27,5 mg de RHB/gr de MS) pour une concentration de 100 ppm en RHB.

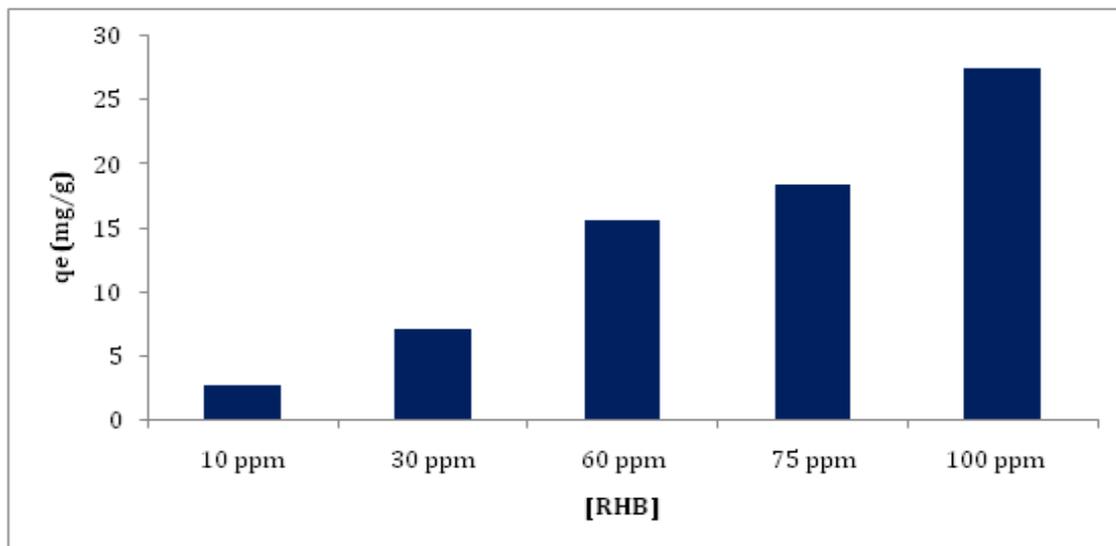


FIGURE 3.7 – Courbes des quantités adsorbées (mg)/ la quantité de MS (g) pour différentes concentration de la RHB. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. $m(\text{MS})=0,4\text{g}$. MS (1 :1). $D(\text{colonne})=1\text{cm}$. $H=3,3\text{cm}$. $PH_i=4,56$; $PH_f=3,12$.

3.3.3 Effet de la quantité de microsphères :

L'adsorption de la Rhodamine B sur les microsphères (1 :1) a été étudiée en variant la quantité des microsphères de 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 g pour une concentration de 10 ppm de la Rhodamine B.

Des résultats obtenus, représentées dans la figure (3.8), on constate que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la quantité des microsphères. Cela est attribué à l'augmentation de la surface du contact (étalée sur une hauteur plus grande), et la disponibilité des sites actifs. Des résultats similaires ont été obtenus par Arivol et all [101] on utilisant du charbon actif.

A l'équilibre, comme le montre la figure (3.9), la quantité adsorbée est de plus en plus faible que la quantité des microsphères est importante en raison de la faible quantité de la Rhodamine B dans la solution (10 ppm) et la disponibilité des sites actifs libres (masse importante des MS).

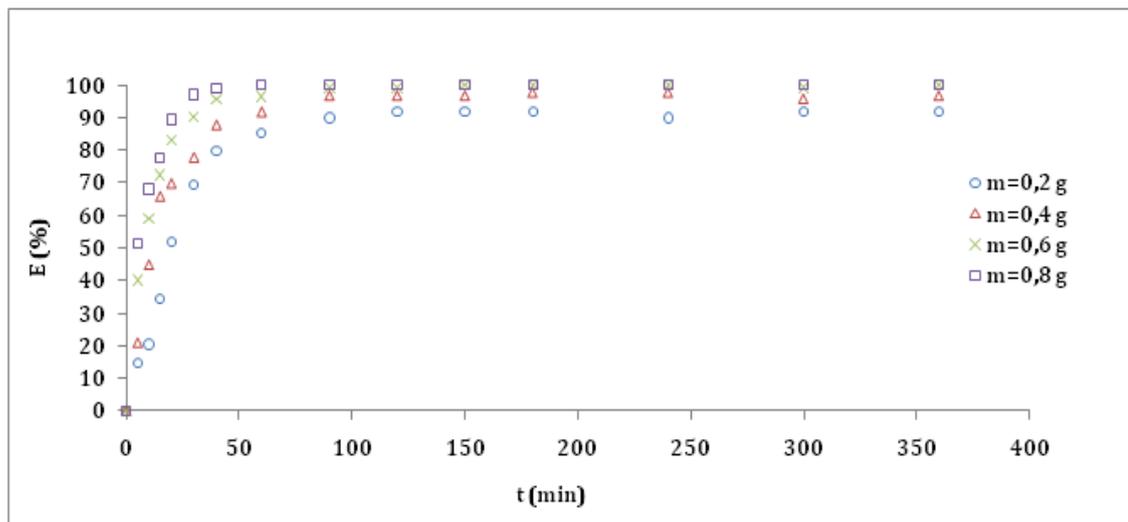


FIGURE 3.8 – Effet de masse des MS sur le rendement d'extraction de la RHB. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. MS (1 :1). D (colonne)=1cm. $[RHB]=10\text{ppm}$. $PH_i=4,8$; $PH_f=3,18$.

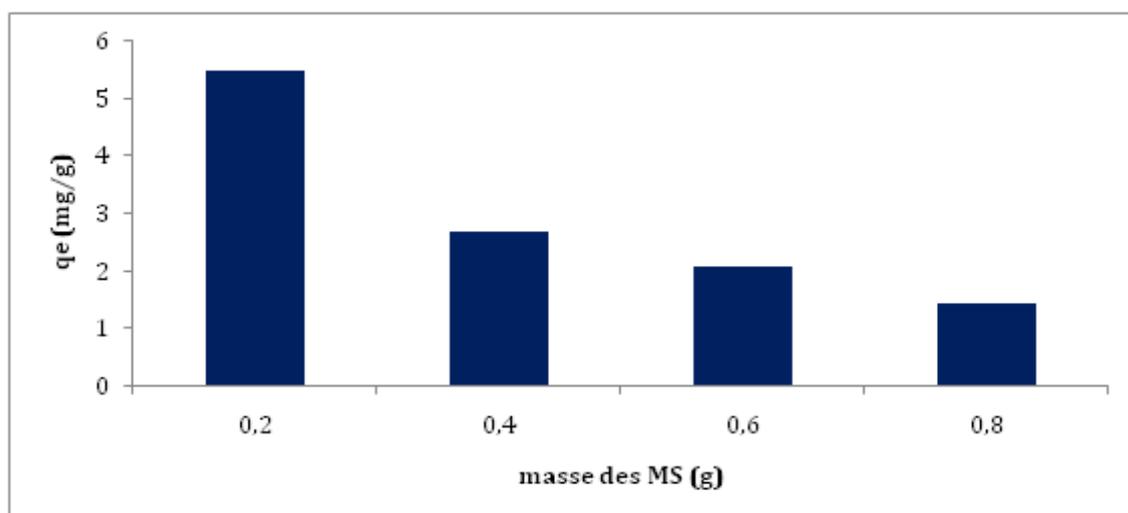


FIGURE 3.9 – Courbes des quantités adsorbées (mg)/ la quantité de MS (g) pour différentes masses de MS. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. MS (1 :1). D (colonnes)=1cm. $[RHB]=10\text{ppm}$. $PH_i=4,8$; $PH_f=3,18$.

D'après la figure (3.10), il est clair que la décoloration des solutions est d'autant plus prononcée en augmentant la quantité des MS en raison de leur grande capacité d'adsorption (sites actifs libres). Il est à noter qu'à 0,8g des MS la solution est totalement claire.

3.3.4 Effet du diamètre de la colonne :

L'effet du diamètre de la colonne a été étudié. A cet effet, deux types de colonne ont été utilisées à différents diamètres à savoir 1 cm (colonne C1) et 1,5 cm (colonne C2) pour une



FIGURE 3.10 – Effet de masse des MS sur la coloration en RHB à la fin d'extraction.

même masse de microsphères (0,4 g). C'est la hauteur du lit dans la colonne qui varie. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (3.11). Il en ressort que la diminution du lit des MS ($H=2\text{cm}$ pour la colonne C2) affecte le taux d'extraction de la RHB contrairement à la colonne C1 ($H=3,3\text{cm}$). Cela peut être expliqué par la diminution du temps de séjour de la solution colorée dans le lit ce qui réduit le temps de contact avec les MS.

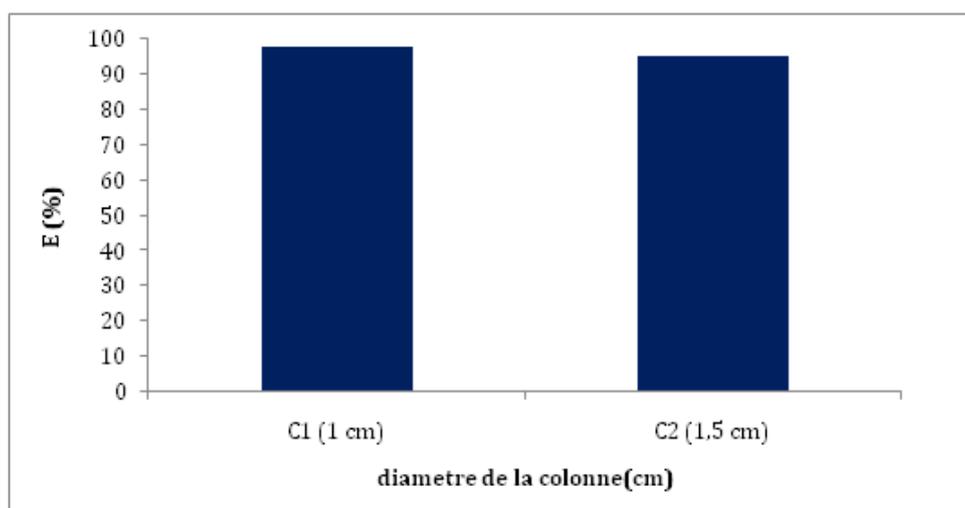


FIGURE 3.11 – Effet de diamètre des colonnes sur le taux d'extraction de la RHB. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. $m(\text{MS})=0,4\text{g}$. MS (1 :1). $[\text{RHB}]=10\text{ppm}$. $PH_i=4,58$; $PH_f=3,26$.

3.3.5 Effet de la température sur le rendement des MS :

On constate que l'extraction diminue faiblement avec l'augmentation de la température de système (figure (3.12)). Ce phénomène se traduit par une réaction exothermique. Des résultats similaires ont été trouvés par AITALI [102] en utilisant les membranes polymériques plastifiées à base de triacétate de cellulose. H. Hu et all [103] ont reporté que la réaction d'extraction de colorant acide (1-diazo-2-naphthol-4-sulfonique) en utilisant le solvant tri-alkylamine est

exothermique

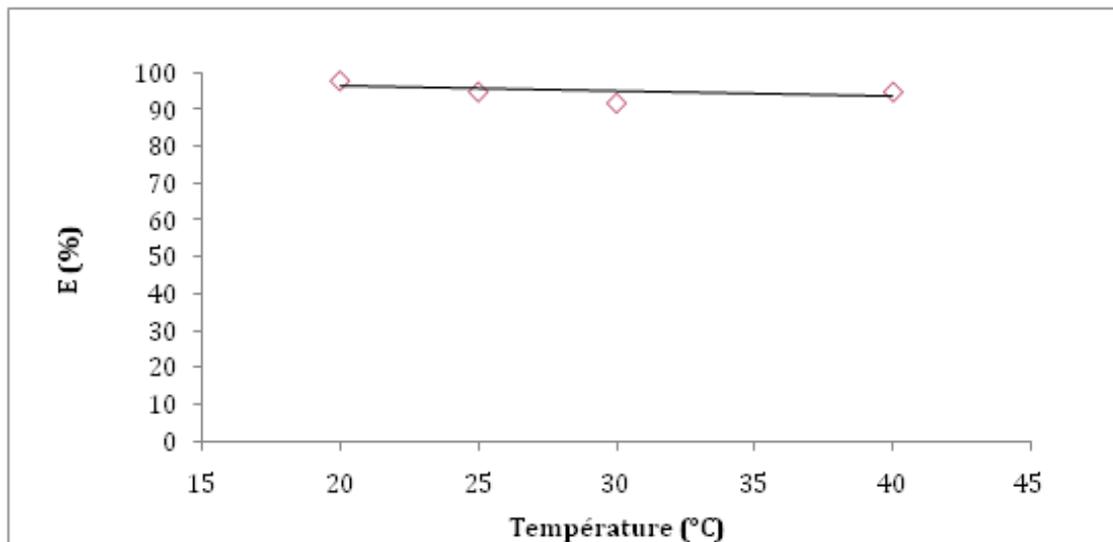


FIGURE 3.12 – Effet de la température sur le rendement d'extraction de la RHB. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. MS (1 :1). $m(\text{MS})=0,4\text{g}$. $D(\text{colonne})=1\text{cm}$. $H=3,3\text{cm}$. $[\text{RHB}]=10\text{ppm}$. $PH_i=4,48$; $PH_f=3,28$.

3.3.6 Etude comparative entre la Rhodamine B et le bleu de méthylène :

La figure (3.13) représente les résultats d'extraction de la Rhodamine B et le bleu de méthylène. On constate que le rendement d'extraction est meilleur pour les MS de type C(1 :1). Cependant, une meilleure extraction ou affinité est obtenue pour la Rhodamine B. Cela est dû à l'encombrement stérique des sites actifs de bleu de méthylène comparé à celui de la Rhodamine B.

3.3.7 Etude de la régénération :

La régénération de l'adsorbant permet un traitement économique d'effluents. Il nous permet d'élucider le mécanisme d'adsorption et le recyclage de l'adsorbant. A titre indicatif, si la désorption peut être réalisée par un pH neutre, l'adsorption de l'adsorbat est assurée par des forces faibles (Van Der Waals...etc) [104].

Dans cette étude, le maximum de désorption de Rhodamine B est obtenu en utilisant l'acide chlorhydrique à 3N avec au moins 9 cycles d'utilisation (extraction/réextraction) ou à chaque régénération, l'aspect initial des MS a été retrouvé (figure 3.14). Il en résulte que l'adsorption de la Rhodamine B par les microsphères préparées est réalisée par un mécanisme d'échange ionique.

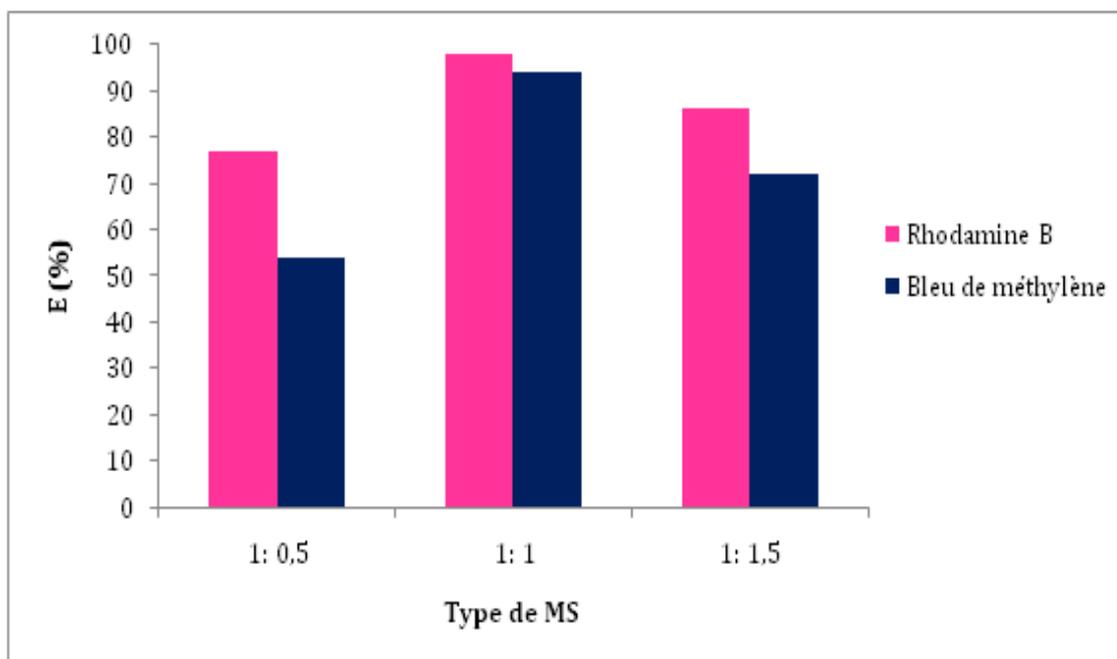


FIGURE 3.13 – Effet de type de microsphères sur le taux d'extraction des deux colorants. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. $m(\text{MS})=0,4\text{g}$. $D(\text{colonnes})=1\text{cm}$. $[\text{RHB}] = [\text{BM}] = 10\text{ppm}$. $PH_i=5,53$; $PH_f=3,45$.

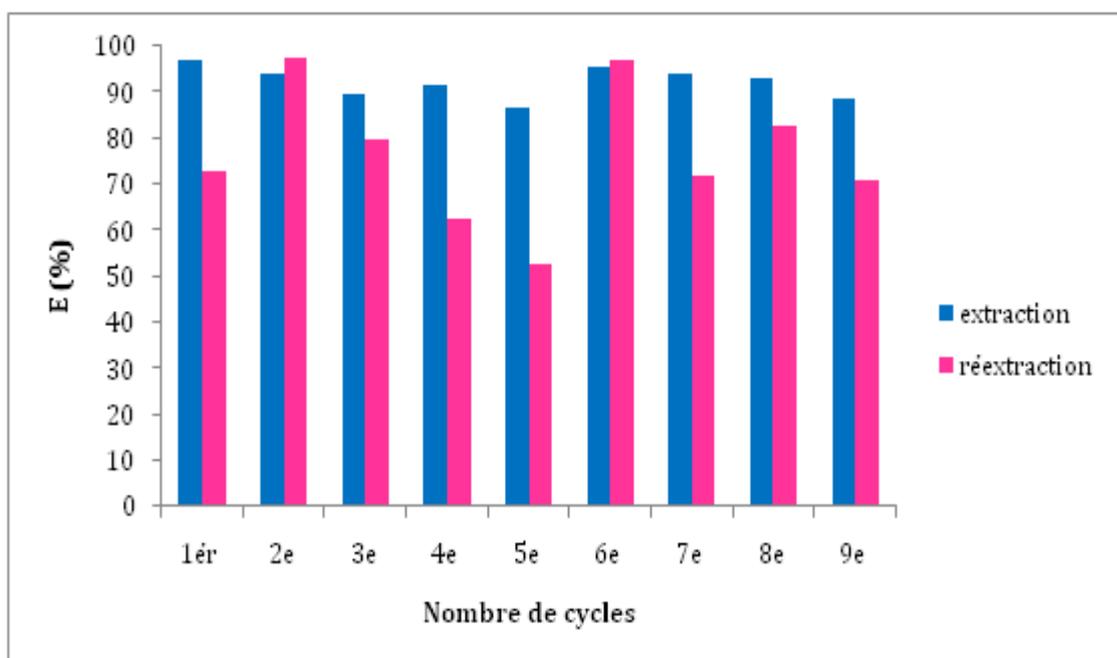


FIGURE 3.14 – Variations de l'efficacité de l'extraction et de la réextraction de la RHB en fonction du nombre de cycle. $Q_e=0,145\text{ml/s}$. $D(\text{colonne})=1\text{cm}$. MS (1 :1). $m(\text{MS})=0,4\text{g}$. $H=3,3\text{cm}$. $[\text{RHB}]=10\text{ppm}$. HCl à 3N.



FIGURE 3.15 – Aspect de microsphères avant extraction, fin d'extraction et fin de régénération.

3.3.8 Etude de la cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption est importante pour le choix des conditions optimales pour la conception des procédés.

Pour étudier le mécanisme d'adsorption, les étapes limitantes telles que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse, des modèles cinétiques ont été utilisés pour vérifier les résultats expérimentaux d'adsorption de la Rhodamine B sur les microsphères modifiées. Les modèles cinétiques ont été analysés pour le pseudo 1er ordre, le pseudo second ordre et la diffusion intraparticulaire [105].

Les valeurs de K et q_e sont déterminés à partir de la pente et l'intersection de la droite de chaque courbe des trois modèles avec l'axe des ordonnées et ils sont représentés dans le tableau (3.3) avec le coefficient de corrélation (R^2) correspondant. Il permet de décrire le comportement de l'adsorption.

TABLE 3.3 – Valeurs de K , R^2 , q_e obtenues de l'application de chaque modèle.

Paramètres	Constante de vitesse, K		Coefficient de corrélation, R^2		q_e théorique mg/g		q_e expérimentale, mg/g
pseudo premier ordre	0,02 min^{-1}		0,903		1,45		2,71
pseudo deuxième ordre	0,45 $g.mg^{-1} min^{-1}$		0,998		2,78		
Diffusion intraparticulaire	k_1	0,759	R_1^2	0,998	C1	-1.1286	
	k_2	0,191	R_2^2	0,930	C2	1.1221	
	k_3	0,000	R_3^2	0,028	C3	2.7056	

3.3.8.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Les résultats obtenus de l'application de l'expression d'une adsorption du pseudo-premier pour l'étude de la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B sont représentés sur la figure (3.16).

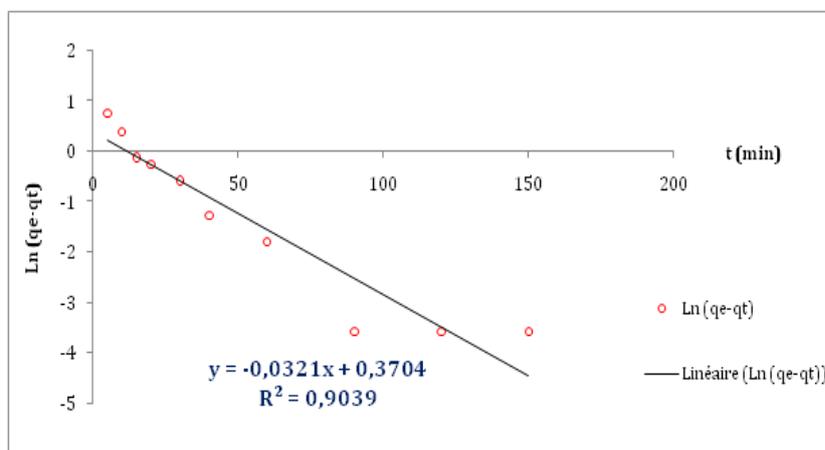


FIGURE 3.16 – Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de la RHB par les MS (1 :1). $m(\text{MS})=0,4\text{gr}$. $Q_e = 0,145\text{ml/s}$. $D(\text{colonne})=1\text{cm}$. $H=3,3\text{cm}$. $[\text{RHB}]=10\text{ppm}$.

Le coefficient de corrélation du modèle cinétique du pseudo 1er ordre est de 0,903 pour l'adsorption de la Rhodamine B sur les microsphères modifiées. En outre, la valeur expérimentale de q_e ne suit pas la valeur calculée à partir du modèle. Il en résulte que la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B sur les microsphères (1 :1) n'est pas décrite par le modèle cinétique de pseudo 1er ordre. Par conséquent, le phénomène d'adsorption de la Rhodamine B par les microsphères (1 :1), modifiées par le D2EHPA, n'est pas contrôlé par la diffusion.

3.3.8.2. Modèle de pseudo second ordre :

Les résultats obtenus de l'application de l'expression d'une adsorption du pseudo-second pour l'étude de la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B sont représentés dans la figure (3.17).

Le coefficient de corrélation (R^2) du modèle de cinétique de pseudo second ordre est de 0,998 (proche de l'unité) pour l'adsorption de la Rhodamine B et la valeur expérimentale q_e est très proche de la valeur théorique. Par conséquent, le modèle cinétique de pseudo second ordre décrit correctement l'adsorption de la Rhodamine B sur les microsphères modifiées. Ce qui signifie que l'adsorption de la RHB par le MS modifiées se fait par échange ionique.

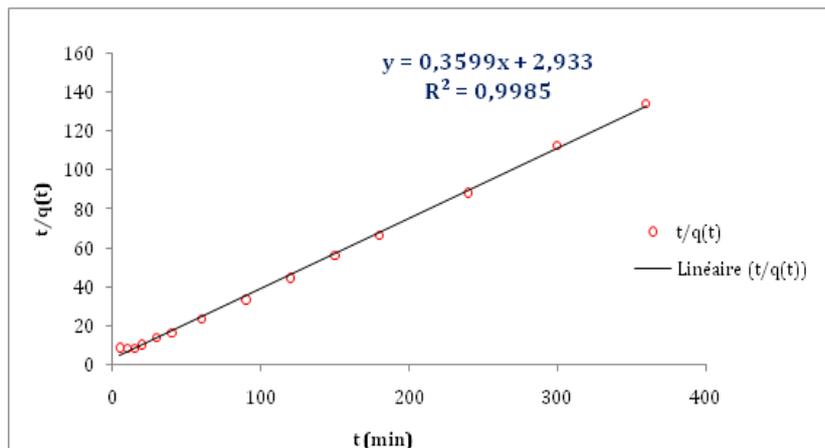


FIGURE 3.17 – Courbe du pseudo second ordre pour l’extraction de la RHB par les MS (1 :1). $m(\text{MS})=0,4\text{gr}$. $Q_e =0,145\text{ml/s}$. D (colonne)= 1cm . $H=3,3\text{cm}$. $[\text{RHB}]=10\text{ppm}$.

3.3.8.3. Le modèle de diffusion intra particulaire :

Les résultats obtenus de l’application de l’expression du modèle de diffusion intra particulaire pour l’étude du mécanisme de diffusion durant l’extraction de la Rhodamine B sont représentés dans la figure (3.18) :

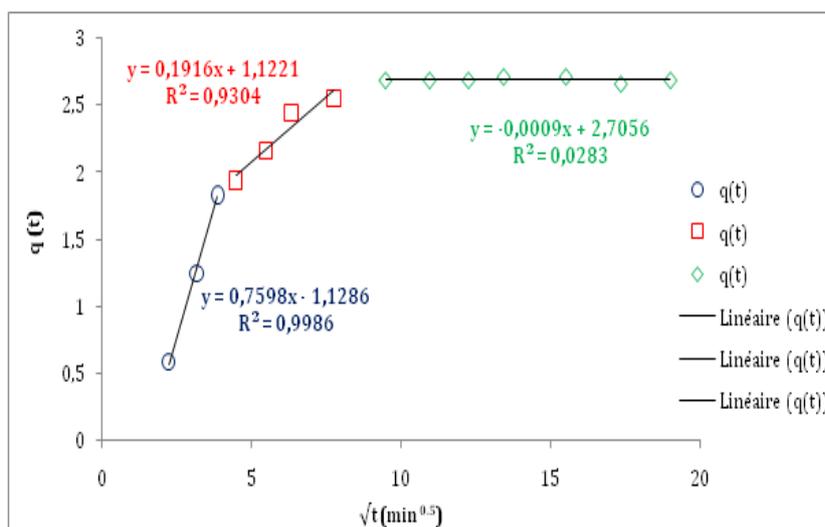


FIGURE 3.18 – Courbe du modèle de diffusion intra particulaire pour l’extraction de la RHB par les MS (1 :1). $m(\text{MS})=0,4\text{gr}$. $Q_e =0,145\text{ml/s}$. D (colonnes)= 1cm . $H=3,3\text{cm}$. $[\text{RHB}]=10\text{ppm}$.

Quand le tracé de la courbe est une droite linéaire, K_{diff} est directement évalué de la pente de la droite. Cette linéarité de la courbe confirme que la diffusion intraparticule joue un rôle important (signifiant) dans l’adsorption de la Rhodamine B. La valeur de la constante C nous renseigne sur l’épaisseur de la couche limite. En effet, la résistance aux transferts de masse est

d'autant importante que la constante C est grande.

Dans cette étude, la modélisation par le modèle de diffusion intraparticulaire, illustrée dans la figure (3.17), présente une multi-linéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le phénomène d'adsorption :

- **La première étape, très courte [0-15 min]** : la valeur du coefficient de corrélation est de 0,998, indiquant l'applicabilité du modèle au début de l'adsorption
- **La seconde étape [15-90 min]** : La valeur du coefficient de corrélation est de 0,930, et que l'interception de la constante C est élevée ce qui signifie l'augmentation de la couche de diffusion réduisant le transfert de masse externe et favorise le transfert de masse interne.
- **La troisième étape [> 90 min]** : correspond à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion.

Ho et al (2003) [106], ont rapportés que dans le cas où les droites $qt = f(t^{1/2})$ ne passe pas par l'origine, qui est le cas de notre étude, l'adsorption en diffusion intraparticule n'est pas la seule étape limitante. Elle peut être une combinaison entre la sorption en surface et la diffusion intraparticule. Des résultats similaires ont été trouvés par AITALI [102] pour l'extraction de ces mêmes colorants sur une membrane à base de triacétate de cellulose (TAC).

Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de ce travail, des microsphères fonctionnalisées à base de PEEK-WC : D2EHPA ont été préparées et appliquées à l'adsorption des colorants à savoir la Rhodamine B et le Bleu de Méthylène. Des résultats obtenus, il en ressort ce qui suit :

- ▷ Des microsphères méso-poreuses ont été obtenues avec des structures asymétriques caractérisées par une surface rugueuse supportée par une sous-couche macroporeuse.
- ▷ L'ajout de D2EHPA a un effet mineur sur la morphologie des microsphères. Cependant, l'excès de D2EHPA réduit la viscosité de la solution polymérique engendrant des particules de plus en plus petites. Il est à noter que le rapport 1 :1 (PEEK-WC : D2EHPA) présente une grande surface spécifique et une structure favorable à l'adsorption. L'excès de D2EHPA, au-delà de 1 :1,5, réduit considérablement la viscosité des solutions polymériques ce qui rend leur formation très difficile; à des rapports 1 :2 et 1 :3 (PEEKWC :D2EHPA), les solutions polymériques sont troubles et le D2EHPA joue le rôle d'un coagulant.
- ▷ L'analyse thermogravimétrique révèle une grande stabilité thermique des microsphères préparées. La première dégradation n'est observée qu'aux alentours de 200 °C qui peut être attribuée à l'évaporation de D2EHPA et les résidus de PVP K17.
- ▷ L'utilisation des microsphères préparées à l'adsorption de la Rhodamine B, sur colonne, s'avère intéressante en particulier à de faibles concentrations en colorant (<100ppm) où des taux d'extraction de 100 % ont été atteints. Cependant, la variation de la température a un effet mineur sur l'adsorption de la Rhodamine vu que la réaction est exothermique. Comparé au Bleu de Méthylène, une meilleure affinité et d'adsorption a été enregistrée, des microsphères préparées, pour la Rhodamine B en raison de l'encombrement stérique du site actif de bleu de méthylène.
- ▷ La régénération des microsphères par une solution d'acide chlorhydrique, à 3N, a permis leur réutilisation pour au moins 09 cycles sans altérations. Le D2EHPA, en plus d'agent complexant, joue le rôle d'un plastifiant.

L'application des modèles cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre ainsi que la diffusion intra-particule a montré que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit correctement le phénomène d'adsorption ce qui signifie que le phénomène d'adsorption des colorants par les microsphères préparées est gouverné par la chimisorption ou échange ionique. Cependant, le modèle de diffusion intra-particulaire a montré que l'adsorption en diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante. Elle peut être une combinaison entre la sorption en surface et la diffusion intra-particule.

En guise de perspective, il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres sur l'efficacité d'adsorption des microsphères à savoir :

- La morphologie des microsphères en étudiant l'effet de bain de coagulation et la concentration de l'agent porogène afin d'améliorer la porosité de microsphères ;
- Le type d'extractant ;
- Application aux effluents industriels.

Annexes

Annexes

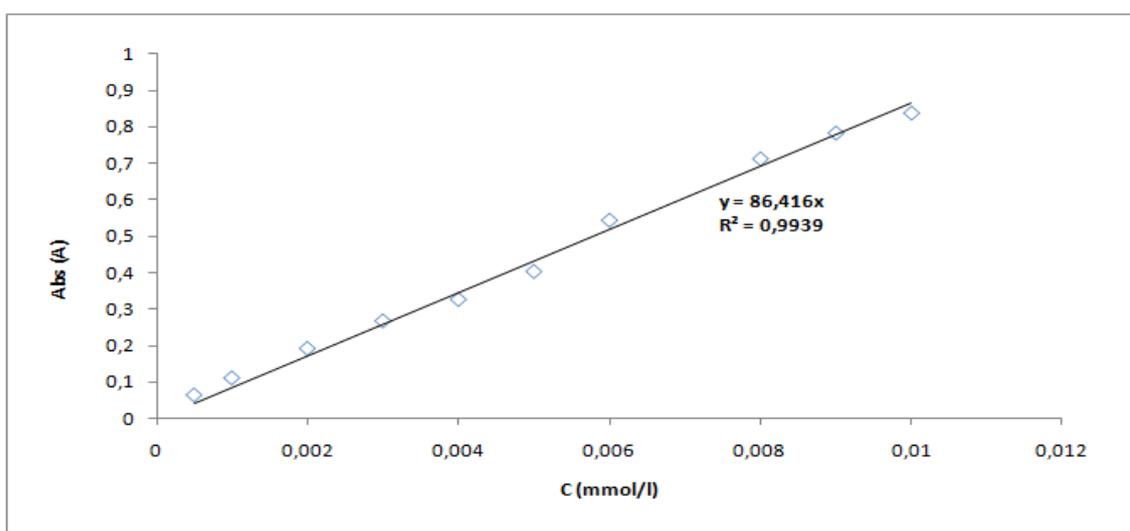


FIGURE 3.19 – *Courbe d'étalonnage de la Rhodamine b*

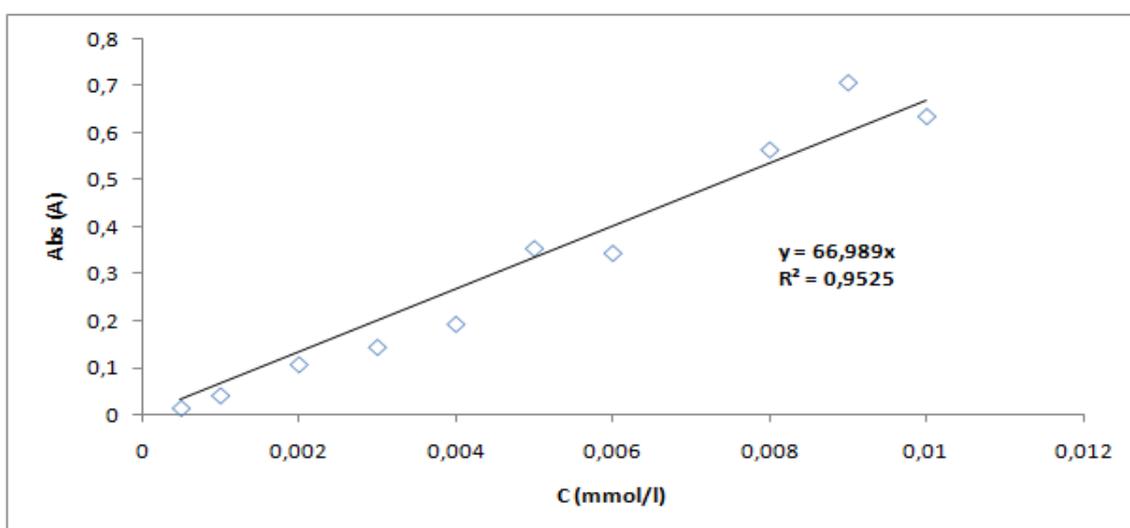


FIGURE 3.20 – *Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène*

Références Bibliographiques

Bibliographie

- [1] E. Forgacs, T. Cserhati & G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters. *a review. Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [2] W. R. Haag, C.C. D. Yao. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology* 26 (1992) 1005-1013.
- [3] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira & R. Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau. Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science* 24 (2011) 209-238.
- [4] B. H. J Bielski, D. E. Cabelli, R. J. Arudi, A. B. Ross. Reactivity of radicals in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry* 14 (1985) 1041-1100.
- [5] XU. Y & LANGFORD C H. J.Photochem. Photobiol. *A Chem.* 133 (2000) 67-71.
- [6] Zawlotski G V. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. *Thèse de Doctorat, Université de Marne-La- Vallée.* (2004).
- [7] Hasfalina C.B.Man, Christopher O. Akinbile & Chin X.Jun.Conconut husk adsorbent. *BioRessoures* 10(2015) 2859-2872.
- [8] A. Aarfane , S. Tahiri, A.Salhi, G.El Kadiri Boutchich, M.Siniti, M.Bensitel, B.Sabour, M. El Krati.. Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse. Kinetic and thermodynamic study) *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (10) (2015) 2944-2957
- [9] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. FathyRole. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation.Batch and column studies. *Dyes Pigments.* 76 (2008) 282 -289.
- [10] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 317 (2012) 9-14.

-
- [11] M. Berrios, M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater : Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 780-784.
- [12] Javed Iqbal .Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes .*Arabian Journal of Chemistry*. 4 (2011) 389–395
- [13] N. Yeddou Mezenner et al. Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux. *Larhyss Journal*, 11 (2012) 7-16
- [14] Sakr et al. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 397-406
- [15] G. M. Walker, L. R. Weatherley. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Journal*. 75 (1999) 201.
- [16] C. Pelekani, V. Snoeyink. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon. *The importance of pore size distribution*. *Carbon* (2001) 39, 25.
- [17] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* (2008), 77, 16.
- [18] Y. Cao, A. Pawlowski, J. Zhang, Preparation of activated carbons with enhanced adsorption of cationic and anionic dyes from chinese hickory husk using the taguchi method, *Environment Protection Engineering* (2010) 36.
- [19] V. Gomez, M. S. Larrechi, M. P. Callao. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere* (2007), 69, 1151.
- [20] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [21] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [22] M.Boissiere. Elaboration et caractérisation de microsphères hybrides kappacarraghénane/silice. *Universite de Montpellier* (2004).
- [23] Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsen TN, Mork PC, et al. Preparation and application of new monosized polymer particles. *Prog Polym Sci* 17(1992) 87–161.
- [24] Arshady R. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization. A methodological survey. *Colloid Polym Sci* 270 (1992) 717–32.
- [25] N.A. Ochoa, C.Illanes, J. Marachese, C.Basualto, F.Valenzuela. Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) extraction. *Separation and Purification Technology* 52 (2006) 39–45.
-

-
- [26] M.A. Behnajady, S. Bimeghdar. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI). *Chem. Eng. J.* 239 (2014) 105-113.
- [27] Erdal U?guzdo?gan, Emir Baki Denkbaz, Osman Semet Kabaskal. The use of polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel(II) and chromium(VI) ions. *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 119-125.
- [28] J. Wolska, M. Bryjak. Preparation of polymeric microspheres for removal of boron by means of sorption-membrane filtration hybrid. *Desalination* 283 (2011) 193-197
- [29] Sophie Rabeau. Etude d'un procédé continu de microencapsulation basé sur un micro-mélangeur. *Thèse de doctorat. Université de Nancy. France. 2009*
- [30] D.Shantana Lakhmi, A. Figoli, G. Fiorani, M. Carraro, L. Giorno, E. Drioli. Preparation and characterization of ionic liquid polymer microspheres [PEEK-WC/DMF/CYPHS IL 101] using the phase inversion technique. *Separation and Purification Technology* 97 (2012) 179-185.
- [31] N. Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [32] F.Benamraoui. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. (2014).
- [33] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science* 24 (2011) 209-238.
- [34] Sophie De Reguardati et William Barthe. Les colorants organiques utilisés en teinturerie. *Museum National d'Histoire Naturelle* (2012).
- [35] D.CHEBLI. Traitement des eaux usées industrielles. Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. *Mémoire Doctorat En Sciences* (2012).
- [36] N.BOUKAOUS. Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée. *Université de ANNABA*. (2014).
- [37] J. Shour. Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and application properties. *Colorant BTTG Shirley. Society of dyers and colourists. Angleterre* 1 (1990).
- [38] Dali-Youcef Z, Bouabdasselem H. Bettahar N. *C. R. Chimie.* 9 (2006)
- [39] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur,- Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique.* (2003)1-8.
-

-
- [40] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. *Thèse doctorat. Agadir (2008)*.
- [41] N. Senesi, Y. Chen, Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron. *Editors. Berlin. (1989) 37-90*.
- [42] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils. Thèse doctorat. *Université de Rennes 1 (2007)*.
- [43] P.Scheitzer. Technique separation for chemical engineering. *Ed. Mc Graw.Hill. New York. (1979)*.
- [44] W.J. Weber, B.M. Vanvliet. Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. *Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1 (1991)*.
- [45] A. Abouzaid. Etude des différents traitements des effluents de l'industrie textile. *Thèse de doctorat. University Chouaib Doukkali.Maroc. (2001) 52-62*.
- [46] B. Crittenden, W.J. Thomas. Adsorption Technology and Design. *Butterworth Heine-mann, (1998)*.
- [47] J.M. Zachara, C.E. Cowan and C.T. Resch. Sorption of divalent metals on calcite. *Geo-chimica et cosmochimica Acta. 55 (1991) 1549*.
- [48] B. Medjahed. *Thèse Doctorat d'Etat, U.A.B.B, Tlemcen, Algérie. (2013)*.
- [49] Denis Bouyer, Catherine Faur, Céline Pochat. Procédés d'élaboration de membranes par séparation de phases - Principes des procédés de séparation de phases. (2011)
- [50] M. Sossna, M Hollas, J.Schaper, T. Scheper. Structural development of asymmetric cel-lulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method. *Journal of Membrane Science. 289 (2007) 7-14*.
- [51] H. Sun, S. Liu, B.Ge, L. Xing, H. Che. Cellulose nitrate membrane formation via phase se-paration induced by penetration of nonsolvent from 41apour phase. *Journal of membrane Science 295 (2007) 2-10*.
- [52] Y. Yip, A.J.Mc hugh. Modeling and simulation of nonsolvent vapour-induced phase se-paration. *Journal of membrane Science 271 (2006) 163-176*.
- [53] E. Drioli, A. Criscuoli, E.Curcio. Membrane contactors. Fundamentals, Applications and Potentialities. *Membrane Science and Technology. Holland (2006)*.
- [54] M.Muder. Basic principales of membrane technology. *Kluwer Academie Publichers, Dor-drecht. (1990)*.
- [55] M. Karimi, W.Albrecht, M. Heuchel, M.H. Kish, J. Frahn, T. Weigel, D. Hofmann, H.Modarress. Determination of water/polymer interaction parameter for membrane for-
-

- ming systems by sorption measurement and fitting technique. *Journal of membrane Science* 265 (2005) 1 -12
- [56] D.-J. Lin, C.-L. Chang, C.-K. Lee, L.-P. Cheng, Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water /DMSO solutions. *European polymer Journal* 42 (2006) 2407-2418.
- [57] S. Fradette. Membranes bioactives robustes : Etude de rôle de la structure sur les propriétés mécaniques et biocatalytiques des membranes polymères fabriquées par la méthode d'inversion de phase et contenant des biocatalyseurs microbiens. *Université Laval. Québec. (1997).*
- [58] R. Arshady. Suspension polymerization and its application to the preparation of polymer supports, *React, Polym, 1 (1993) 159.*
- [59] A. Grulke. Suspension polymerization, *Encycl. Polym. Sci. Eng, 16 (1989) 443.*
- [60] R. Arshady. Preparation and characterization of styrene based polymer supports. *Macromol. Chem, 189 (1988) 1295.*
- [61] P. A. Lovell, Emulsion polymerization and emulsion polymers. *Wiley. London & New York. (1997).*
- [62] P. Bacchi , B. V. Gray ,S. M. Bimbaum. Preparation of model polyvinyltoluene lattices and characterization of their surface charge by titration and electrophoresis. *J. Colloid Interf Sci* 69 (1979) 502
- [63] K. E. J. Barret. Dispersion Polymerization in Organic Media. *John Wiley. London. (1975).*
- [64] O. Sipahigil, B. Dortunc. Preparation and in vitro evaluation of verapamil HCl and ibuprofen containing carrageenan beads. *International Journal of pharmaceutics . 228 (2001) 119-128.*
- [65] Tosa, T, et al. Immobilization of enzymes and microbial cells using carrageenan as matrix. *Biotechnology And Bioengineering.10 (1979) 1697-1709.*
- [66] A. M. Lother, M. Oetterer. Microbial cell immobilisation applied to alcohol production, a review. *Rev. Microbiol. Sao Paulo. 26 (1995) 151.*
- [67] R. Robles, P. Sorgeloos, H. Van Duffel, H. Nelis. Progress in biomedication using, live foods. *J. Appl. Ichthyol. 14 (1998) 207.*
- [68] A. Groboillot, D. Poncelet , R. J. Neufeld. Immobilization of cells for application ni the food industry. *Critical Reviews in Biotechnology. 14 (1994) 75.*
- [69] Layaly Obeid. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. *Université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2014).*
-

-
- [70] W. S. W. Ngah, S. Fatinathan, Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*. 277 (2006) 214.
- [71] M. Lezehari, J.-P. Basly, M. Baudu, O. Bouras. Alginate encapsulated pillared clays : removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects* 366 (2010) 88.
- [72] P. Shi, P. He, T. K. H. Teh, Y. S. Morsi, J. C. H. Goh. Parametric analysis of shape changes of alginate beads, *Powder Technology* 210 (2011) 60.
- [73] H. G. Park, M. Y. Chae. Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 79 (2004) 1080.
- [74] Cassidy, M.B., Shaw, K.W.Lee, H.Trevors. Enhanced mineralization of pentachlorophenol by [kappa]-carrageenan-encapsulated *Pseudomonas* sp. UG30. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 47(1997) 108-113.
- [75] Klein J & Verlop K.D. Immobilization techniques-Cells. *Comprehensive Biotechnology*. 2 (1985) 203-224.
- [76] D. Serp, E. C. C. H. U. V. S. I. W. Marison. Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization. *Biotechnology and Bioengineering*. 70 (2000) 41.
- [77] Kataria Sahil, Middha Akanksha, Sandhu Premjeet, Ajay Bilandi and Bhawana Kapoor. Microsphere. *International journal of research in pharmacy and chemistry*. 2011. issn : 2231-2781.
- [78] Hong Y, Gao C, Shi Y, Shen J. Preparation of porous polylactide microspheres by emulsion-solvent evaporation based on solution induced phase separation *Polym Adv Technol* 16 (2005) 622-627.
- [79] K .Yoshizuka, Y .Sakomoto,Y . Baba, K .Ionne. *Hydrometallurgy* 23 (1990) 195.
- [80] A.M.I.Ali, I.M.Ahmed, J.A.Daoud. *Separation and Purification Technolgy*.47 (2006)135.
- [81] R.N.Mendoza, T.I.S.Medina, A.Vera, M.A.Rodrigu. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18 (2000) 319.
- [82] K. Takeshitaa, K. watanabea, Y. Nakanoa, M. Watanabeb. *Hydrometallurgy*,70 (2003) 63.
- [83] K.Isshiki, F.Tsuji, T.Kumamoto, E.Nakayama. *Anal Chem*. 59 (1987) 2491.
- [84] S.Akita, K.Hirano, Y.Ohashi, H.Takeuchi. *Solvent extraction and ion exchange*, 11 (1993) 197.
-

-
- [85] J.A.Marinsky, Y.Marcus. *Solvent extraction and ion exchange*, 13 (1997) 195.
- [86] Y.Guan, X.Y.Wu. *Ion exchange and absorption*, 6 (1990) 60.
- [87] T.Tabet. Extraction des ions métalliques par les résines ambirlite XAD modifiées. Etude et application. Thèse doctorat en Génie des procédés chimiques. *Université de Bejaia* (2010).
- [88] M.A.Didi, A H.Elias, I.Meddour, M. Attou, A k. Azzouz. Science et Technologie des agents extractants organophosphores. *Office des publications universitaires.* (2004) 71-125.
- [89] G. Muthuraman, T.T. Teng. Extraction and Recovery of rhodamine B, methyl violet and methylene blue from industrial waste water using D2EHPA as an Extractant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15 (2009) 841–846.
- [90] G. Muthuraman, K. Palanivelu, T. T. Teng. Transport of cationic dye by supported liquid membrane using D2EHPA as the carrier. *Society of Dyers and Colourists, Color. Technology*. 126 (2010) 97–102.
- [91] R.H. Mehta, D.A. Madsen, D.S. Kalika. Microporous membranes based on poly (ether ether ketone) via thermally-induced phase separation. *Journal of Membrane Science* 107 (1995) 93-106.
- [92] F.Tasselli, J.C. Jansen, F. Sidari, E.Drioli. Morphology and transport property control of modified poly(ether ether ketone) (PEEKWC) hollow fiber membranes prepared from PEEKWC/PVP blends. Influence of the relative humidity in the air gap. *Journal of Membrane Science* 255 (2005) 13–22
- [93] E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, T. Massari. Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* 228 (2004) 139–148
- [94] J.C. Jansen, M. Macchione, E. Drioli. High flux asymmetric gas separation membranes of modified poly(ether ether ketone) prepared by the dry phase inversion technique. *Journal of Membrane Science* 255 (2005) 167–180
- [95] J.C. Jansen, M.G. Buonomenna, A. Figoli, E. Drioli. Ultra-thin asymmetric gas separation membranes of modified PEEK prepared by the dry-wet phase inversion technique. *Desalination* 193 (2006) 58–65
- [96] Richard C. Wolbers, Nanette T. Sterman, Chris Stavroudis. Notes for Workshop on New Methods in the Cleaning of Paintings. *J.Paul Getty Trust. Los Angeles* (1990).
- [97] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. clay Sci.* 20 (2002) 300.
- [98] Ounissa, K. Biodégradabilité, adsorption et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité Couvertex d'Ain.Djasser .) *Thèse doctorat. University Mentouri Constantine*. 103 (1996)
-

- [99] Meink, F., Stoof, H., Kohrschuter, H. Les eaux résiduaires individuelles.. *Masson 2ème édition (1997)*
- [100] M.A. Behnajady, S. Bimeghdar. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI). *Chem. Eng. J. 239 (2014) 105-113.*
- [101] M Hema et S Arivoli. Rhodamine B adsorption by activated carbon .Kinetic and equilibrium studies. *Indian Journal of Chemical Technology. 16. (2009) 38-45. Indian Journal of Chemical Technology. 16. (2009) 38-45.*
- [102] Ait Ali Salima. Transport facilité de solutés organiques par des membranes d'affinité. *Thèse doctorat en Génie des procédés chimiques. Université de Bejaia (2015).*
- [103] H.Hu, M.D.Yang, J.Dang. Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction, Separation and Purification Technology. *42 (2005) 129-136.*
- [104] Hamdi M.H. Gad, Ashraf A. El-Sayed. Activated carbon from agricultural by-product for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 1070-1081.*
- [105] T.Santhi, Ashly Leena Prasad , S.Manonmani. A comparative studies of microwave and chemically treated acacia nilotica leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of Rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry. 7(2014) 494-503.*
- [106] Yuh-Shan Ho. Removal of copper ions from aqueous solution solution by tree fern. *Water Research 37 (2003) 2323-2330.*
-

Résumé

Des microsphères fonctionnalisées à base de PEEK-WC/ D2EHPA ont été préparées et caractérisées pour l'adsorption de deux colorants cationiques (Rhodamine b et Bleu de méthylène) par les différentes techniques à savoir le MEB, BET et ATG. Après l'étude des paramètres à savoir la concentration de D2EHPA, la concentration initiale du colorant dans la solution, la quantité des MS, le diamètre de la colonne et la température, des rendements d'extraction de 98% et 95% ont été enregistrés pour le RHB et la BM respectivement. La régénération des microsphères par une solution d'acide chlorhydrique, à 3N, a permis leur réutilisation pour au moins 09 cycles sans altérations. En fin, une étude de la cinétique d'extraction de la RHB a été réalisée, il en ressort que cette adsorption suit le model du pseudo second ordre, ce qui signifie que le phénomène d'adsorption de la RHB par les microsphères préparées est gouverné par la chimisorption. Cependant, le modèle de diffusion intra-particule a montré que l'adsorption en diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante. Elle peut être une combinaison entre la sorption en surface et la diffusion intra-particulaire.

Mots clés : Microsphères, PEEK-WC, D2EHPA, Rhodamine b, Bleu de méthylène, adsorption, chimisorption.