

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. Mira - Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

En Génie des procédés

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Thème

**Extraction d'un colorant cationique la Rhodamine B
par la résine XAD4-D2EHPA**

Présenté Par : **Cherief Chahrazed**

Cherfa Kamilia

Prévue le 13 /10/2021

Devant le jury composé de :

M^{me} A. Hattou

MCA/ Université de Bejaia

Examinatrice

M^{me} K. Ikkour

MCA/ Université de Bejaia

présidente

M^{me} T. Belaid

MCA/ Université de Bejaia

Promotrice

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à rendre grâce à D.F.E.U tout puissant, d'être avec nous, de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir notre tâche.

A nos chers parents, sans eux, nous n'avons pas cru y arriver un jour, Merci.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Mme Belaid Tacus d'avoir accepté d'orienter et aider à bien mener notre travail de nous avoir encouragé, soutenu et d'avoir toujours été présente.

Nous avons particulièrement apprécié le soutien moral, les précieux conseils et les incessants encouragements quand on savait plus avancer.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous voudrions également remercier l'ensemble des ingénieurs et des techniciens du laboratoire de génie des procédés pour leur disponibilité et pour nous avoir permis de réaliser nos analyses dans les bonnes conditions

Nous adressons un grand merci à l'ensemble personnel de laboratoire (étudiants, enseignants, chercheurs) pour leurs conseils et leurs aides.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre. Ta bienveillance me guide et ta présence à mes coté a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes coté pour me soutenir et m'encouragé

Que ce travaille traduit ma gratitude et mon affection

A ma chère sœur

Qui a su me comprendre et me supporté pendant ce trajet

A mon meilleur amis Saïd

Avec qui j'ai affronté le meilleure et le pire

A ma très chère binôme Kamilia Cherfa

Laquelle j'ai eu la chance d'avoir rencontraï et avec laquelle j'ai mené un travail des plus agréable

A mes cousines Sophie et Nourhene

A tous mes amis et pour toute les personnes qui ont, de près ou de loin contribuer à la réalisation de ce mémoire

Chahrazed

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect :

A mes chers parents, Mariama et Brahim

*Avec toute ma reconnaissance et ma gratitude pour leurs interminables conseils,
soutien et sacrifices.*

A mon chère frère Boualem, et mes très chères sœurs Aicha et Sabrina

A tout ma famille

A mes amies Amel, Tanya, Lynda, Nafissa

*A ma chère binôme et amie Chahrazed qui a pu me comprendre et me supporter le
long de ce travail et tout notre cursus à l'université, et je dédie également à sa famille.*

Kamila

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1

Chapitre I: Généralités sur les colorants

I.1	Introduction	3
I.2	Historique	3
I.3	Définition	4
I.4	Classification de colorants	5
I.4.1	Classification chimique	6
I.4.1.1	Les colorants azoïques	6
I.4.1.2	Les colorants anthraquinoniques	6
I.4.1.3	Les colorants triphénylméthanes	6
I.4.1.4	Les colorants indigoïdes	7
I.4.1.5	Les phtalocyanines	7
I.4.1.6	Les colorants nitré et nitrosé	7
I.4.1.7	Les colorants Xanthènes	8
I.4.2	Classification tinctorial	8
I.4.2.1	Les colorants réactifs	8
I.4.2.2	Les colorants directs	8
I.4.2.3	Les colorants dispersés	9
I.4.2.4	Les colorants acide ou anionique	9
I.4.2.5	Colorants basiques ou cationiques	9
I.4.2.6	Les colorants à mordants	10

I.4.2.7	Les colorants de cuve	10
I.5	Application des colorants	10
I.6	Aspect toxicologique	11
I.6.1	Toxicité sur la santé humaine	11
I.7	Procédés d'élimination des colorants	12
I.7.1	Procédés chimiques.....	12
I.7.2	Procédés physiques	13

Chapitre II : L'adsorption

II.1	Historique	15
II.2	Définition de l'adsorption	15
II.3	Types d'adsorption	17
II.3.1	Adsorption physique	17
II.3.2	L'adsorption chimique	17
II.4	Mécanisme d'adsorption	18
II.5	Facteurs influant sur l'adsorption	19
II.5.1	Paramètres liés à l'adsorbant	20
II.5.2	Paramètres liés à l'adsorbat	20
II.5.3	Paramètres liés à l'environnement	20
II.5.3.1	Le pH du milieu	20
II.5.3.2	La température	21
II.5.3.3	Le temps de contact adsorbat-adsorbant	21
II.5.3.4	La vitesse d'agitation	21
II.5.3.5	Les concentrations en adsorbant et adsorbat	21
II.6	Isothermes d'adsorption	21
II.6.1	Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide	22
II.6.2	Modèles d'isothermes	24
II.6.2.1	Isotherme de Langmuir	24
II.6.2.2	Isotherme de Freundlich	25
II.7	Cinétique d'adsorption	26
II.7.1	Modèle de pseudo- premier ordre	26

II.7.2	Modèle de pseudo- seconde ordre	26
II.7.3	Modèle de la diffusion intra particulaire	27
II.8	Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption	28
II.8.1	Coefficient de distribution	28
II.9	Les applications de l'adsorption	29

Chapitre III : Les résines imprégnées

III.1	Introduction	30
III.2	Historique	30
III.3	Généralité sur les résines imprégnées.....	31
III.4	Les caractéristiques des résines imprégnées et l'extractant.....	32
III.5	Le rôle des diluants.....	33
III.6	Types des résines imprégnées.....	34
III.6.1	Résine levestrel	34
III.6.2	Résines imprégnées	34
III.7	Type de support et d'extractant d'imprégnation.....	35
III.8	Méthode d'imprégnation des résines	37
III.8.1	La méthode sèche	37
III.8.2	La méthode humide	37
III.8.3	Méthode d'addition d'un modificateur	37
III.8.4	Méthode dynamique sur colonne	38
III.9	Mécanisme d'imprégnation	38
III.10	La stabilité chimique des résines imprégnées	38
III.11	Interaction support-extractant	39

Chapitre IV : Procédures Expérimentales et Méthodes d'analyses

IV.1	Produits utilisés.....	41
IV.1.1	Les résine Amberlite XAD4.....	41
IV.1.2	Les acides et les bases minéraux	42
IV.1.3	Les solvants	42
IV.1.4	Complexant organique	42
IV.1.5	Le colorant.....	43
IV.2	Préparation de la résine AMBERLITE XAD4	45
IV.2.1	Lavage de la résine	45
IV.2.2	Procédure d'imprégnation	45
IV.2.3	Quantification du taux d'imprégnation des résines	45
IV.3	Extraction du colorant	45
IV.3.1	Détermination du taux d'élimination des colorants (%E).....	46
IV.3.2	Calcul de la quantité adsorbée (q_t)	46
IV.4	Appareillages analytiques.....	47
IV.4.1	pH-mètre.....	47
IV.4.2	Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible	47
IV.4.3	Spectroscopie infrarouge	48

Chapitre V : Résultats Expérimentaux et Discussions

V. 1	Étude du phénomène d'imprégnation de la résine Amberlite XAD4.....	49
V.1.1	Cinétique d'imprégnation	49
V.1. 2.	Isotherme d'adsorption	50
V. 1. 2. 1.	Isotherme de Langmuir	50
V. 1. 2. 2.	Isotherme de Freundlich	51
V. 1. 3.	Caractérisation de la résine XAD4 imprégnée par D2EHPA par infrarouge....	52

V. 1. 3. 1. Spectre de la résine XAD4 vierge	52
V. 1. 3. 2. Spectre du D2EHPA seul	53
V. 1. 3. 3. Spectre de la résine XAD4-D2EHPA	54
V. 2. Etude de l'extraction.....	55
V. 2. 1. Cinétique d'extraction de la Rhodamine B	55
V. 2. 2. Influence du pH de la solution	56
V. 2. 3. Influence de la concentration d'extractant	58
V. 2. 4. Influence de la concentration de la Rhodamine B dans la solution aqueuse.....	59
V. 2. 5. Influence de la vitesse d'agitation.....	61
V. 2. 6. Influence de la température.....	62
V. 3. Isotherme d'adsorption	65
V.3.1. Isotherme de Langmuir	66
V.3.2. Isotherme de Freundlich.....	67
Conclusion.....	68
Références bibliographique.	

Liste des figures

Chapitre I :Généralités sur les colorants

Figure I-1 : Domaine d'absorption de la lumière visible.....	4
Figure I-2 : Exemple de colorant azoïque.....	6
Figure I-3 : Exemple de colorant anthraquinoniquet	6
Figure I-4 : Exemple de colorant triphénylméthane	6
Figure I-5 : Exemple de colorant indigoïde	7
Figure I-6 : Exemple de colorant phtalocyanine.....	7
Figure I-7 : Exemple de colorant nitré et nitrosé	7
Figure I-8 : Exemple de colorant Xanthène	8
Figure I-9 : Exemple de colorant direct	8
Figure I-10 : Exemple de colorant acide ou anionique	9
Figure I-11 : Exemple de colorant cationique.....	9
Figure I-12 : Exemple de colorant à mordant	10
Figure I-13 : Exemple de colorant de cuve.....	10

Chapitre II : L'adorption

Figure II-1 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant.....	16
Figure II-2 : Phénomène d'adsorption	16
Figure II-3 : Adsorption physique et chimique.....	17
Figure II-4 : Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux	19
Figure II-5 : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption	22

Chapitre III : les réines imprégnées

Figure III-1 : Description des procédures de préparation des résines imprégnées.....	34
Figure III-2 : Formule semi-développée du D2EHPA.....	35
Figure III-3 : Structure de dimère de D2EHPA.....	35

Chapitre VI : Etude Expérimental

Figure IV-1 : Structure moléculaire du D2EHPA.....	42
Figure IV-2 : Structure moléculaire de la rhodamine B.....	43
Figure IV-3 : Spectre d'absorption de la rhodamine B dans le domaine du visible.....	44
Figure IV-4 : Courbe d'étalonnage de la rhodamine B.....	44
Figure IV-5 : Spectrophotomètre THERMO.....	47
Figure IV-6 : Spectrophotomètre IR.....	48

Chapitre V : Résultats et discussions

Figure V-1 : Evolution d'isotherme d'imprégnation de la résine XAD4 en fonction de la concentration initiale du D2EHPA.....	49
Figure V-2 : Modélisation par isotherme de Langmuir de la cinétique d'imprégnation du D2EHPA sur le support XAD4.	50
Figure V-3 : Modélisation par isotherme de Freundlich de la cinétique d'imprégnation du D2EHPA sur le support XAD4.	51
Figure V-4 : Spectre infrarouge de la résine XAD-4 vierge	52
Figure V-5 : Le spectre infrarouge de D2EHPA.....	53
Figure V-6 : Spectre infrarouge de la résine XAD4-D2EHPA.....	54
Figure V-7 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps. $pH_i=6,36$, $[RB]=10ppm$ et une vitesse d'agitation de 200tr/min.	56

Figure V-8: Effet du pH initial sur le rendement de rétention de la RB par le système XAD4-D2EHPA. [RB]= 10 ppm et une vitesse d'agitation de 200tr/min.....	57
Figure V-9 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps à différentes concentrations de D2EHPA. $pH_i=5,48$; [RB]=10ppm et une vitesse d'agitation de 200tr/min.....	58
Figure V-10 : Variation du rendement d'extraction du RB en fonction de la concentration du D2EHPA dans la solution d'imprégnation. $pH_i =5,48$; [RB]= 10ppm et une vitesse d'agitation de 200tr/mn.....	59
Figure V-11 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps à différentes concentrations de RB. $pH_i=5,48$; [D2EHPA]=0,3g/ml et une vitesse d'agitation de 200tr/min.....	60
Figure V-12 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction de la concentration initiale de la solution. $pH_i =5,48$; [D2EHPA]= 0,3g/ml et une vitesse d'agitation de 200tr/mn.....	60
Figure V-13 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps à différentes vitesse d'agitation. $pH_i=5,48$; [RB]=10ppm et [D2EHPA]=0,3 g/ml.....	61
Figure V-14 : Influence de la vitesse d'agitation sur le pourcentage d'extraction de la RB. $pH_i=5,48$, [RB]=10 ppm et [D2EHPA]=0,3 g/ml.....	62
Figure V-15 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps à différentes températures. $pH_i=5,48$; [RB]=10ppm; [D2EHPA]=0,3g/ml et une vitesse d'agitation de 200tr/min.....	63
Figure V-16 : Influence de la température sur le pourcentage d'extraction de la RB. $pH_i=5,48$; [RB]=10 ppm, [D2EHPA]=0,3g/ml et une vitesse d'agitation de 200tr/min.....	63
Figure V-17 : Variation du Ln D en fonction de 1/T. $pH_i =5,48$; [RB]= 10ppm et [D2EHPA]=0,3g/ml.....	64
Figure V-18: Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B sur la résine XAD4-D2EHPA.....	65
Figure V-19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	67
Figure V-20 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	68

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	5
Tableau II.1 : Critères distincts entre adsorption physique et chimique	18
Tableau III.1 : Propriétés physiques de quelques résines Amberlite.....	36
Tableau IV. 1 : Caractéristiques de la résine Amberlite XAD4.....	41
Tableau IV. 2 : Les différents acides et bases minéraux utilisés.....	42
Tableau IV.3 : Les caractéristiques de la Rhodamine B.....	43
Tableau V. 1 : Les fonctions correspondantes aux bandes d'adsorption de la résine XAD4, D2EHPA et XAD4-D2EHPA.....	55
Tableau V. 2 : Les paramètres thermodynamique de la réaction d'adsorption de RB par la résine XAD4-D2EHPA.....	64
Tableau V. 3 : Résultats de la modélisation par isotherme de Langmuir de la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par la résine XAD4-D2EHPA.....	66
Tableau V. 4 : Résultats de la modélisation par isotherme de Freundlich de la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par la résine XAD4-D2EHPA.....	67

Liste des abréviations

- C_0 : Concentration initiale (mg/L).
- C : Concentration molaire (mol/L).
- C : Concentration liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).
- C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).
- C_f : concentration à l'équilibre de l'espèce dans la solution (mg/L).
- C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t (mg/L).
- D : Coefficient de distribution de l'adsorption à l'équilibre.
- D2EHPA : acide di(2-ethyl hexyl) phosphorique.
- E(%) : Rendement ou l'efficacité d'extraction.
- HR : Extractant acide.
- [HR] : Concentration de l'extractant.
- [HR]_{rés} : Concentration de l'extractant dans la résine.
- IR : Infra rouge.
- K1 : Constante de vitesse du modèle de 1er ordre (min^{-1}).
- K2 : Constante de vitesse du modèle de 2ème ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).
- KD : Coefficient de vitesse ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)
- Kf et n : Constante de Freundlich
- KL : Constante de Langmuir (L/g).
- m : Masse d'adsorbant (g).
- M : Masse molaire (g/mol).
- qe : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
- qm : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).
- qt : Quantité d'adsorbat fixé à l'instant t (mg/g).
- R : Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.k^{-1}$).
- RB : Rhodamine B.
- RV : Résine vierge.
- T : Température (°C ou K).
- t : Temps (min).
- V : Volume initial de la solution (L).

V_r : Vitesse d'agitation (trs/min).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard ($J. mol^{-1}$)

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard ($J.mol^{-1}$).

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($J. mol^{-1}. k^{-1}$).

ε : Coefficient d'absorption (L/mol.cm) .

λ_{max} : Longueur d'onde maximale (nm).

Introduction générale

L'opinion publique est devenue assez sensible ces dernières décennies à la pollution de l'environnement et à la problématique de dépollution et décontamination des eaux. Il ne faut pas oublier que le seul espace vital de l'homme est le milieu naturel et pour cela nous ne devons pas permettre la dégradation permanente de notre environnement naturel.

La menace que représente la pollution devient une réalité incontournable et alarmante pour toute forme de vie : la faune, la flore et l'homme.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. La disparité entre les besoins et la disponibilité de source d'eau demande un développement de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources.

Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

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.

Parmi les effluents aqueux, ceux contenant des 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 rendent plus stables et difficiles à être biodégradables [1] et qui posent des difficultés technologiques spécifiques.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été développées et plusieurs procédés de traitement sont élaborés afin de réduire les quantités de ces contaminants dans les milieux aquatiques. La technique d'adsorption s'avère la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants ; elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

Le principe de traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Le processus d'adsorption a un avantage sur les autres méthodes de traitement en raison de son fonctionnement sans boues, et l'élimination complète des colorants, même à partir de solutions diluées [2].

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption d'un colorant polluant fréquemment présent dans les effluents industriels, la Rhodamine B, sur une résine Amberlite XAD4 imprégnée par un extractant organophosphorique le D2EHPA.

Ce travail est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur des généralités concernant les colorants, leurs impacts environnementaux et les procédés de leurs traitements. Le second chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption. On y trouve les différents types d'isothermes d'adsorption et les modèles appliqués, l'aspect cinétique et thermodynamique de l'adsorption.

Le troisième est consacré aux généralités sur les résines imprégnées. Le quatrième chapitre décrit les différents réactifs utilisés et la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation des résines, ainsi que la présentation des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques appliquées. Ce chapitre présente aussi le protocole des expériences d'adsorption et la méthode d'analyse des colorants.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats de l'étude des paramètres opératoires de l'adsorption de la Rhodamine B sur les résines imprégnées et de la modélisation des isothermes d'adsorption.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1 Introduction

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis les époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir les yeux et observer l'importance de la couleur dans nous vie quotidiennes et se rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement [3].

En outre, il y'a une infinité d'exemples de couleurs synthétiques, produits de l'industrie chimique. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certain cas spécifique peuvent être employées pour donner l'information essentielle, par exemple les feux de signalisation et câbles électriques de code a couleurs [4].

I.2 Historique

De tous les temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir des végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque [5].

Le premier manuscrit faisant référence à l'utilisation de teinture naturelle est daté de 2600 ans avant J.C. ce n'est qu'en 1856 sue William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, qu'il a découvert la première couleur synthétique. Il l'appela « mauve », c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie du colorant synthétique est alors née [6].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composé chimiques organique rencontrés dans pratiquement toute les ligne de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700000 tonne/an, dont 140000 sont rejetés dans les effluents au cours des différent étapes d'application et de confection [7].

I.3 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance de manière durable [8]. En général il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structure aromatique [9].

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'adsorption dans l'UV/visible. Il est constitué en générale d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaine radiation visible. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées [10].

L'auxochromes 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 [10].

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans un spectre visible (380 à 750 nm) [11].

Dans l'ultraviolet, on observe une absorption associée à la présence de groupe chromophores non saturés présentant de électrons π et/ou des doublets libres d'électron dit non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaison multiple qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grand longueur d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption [9].

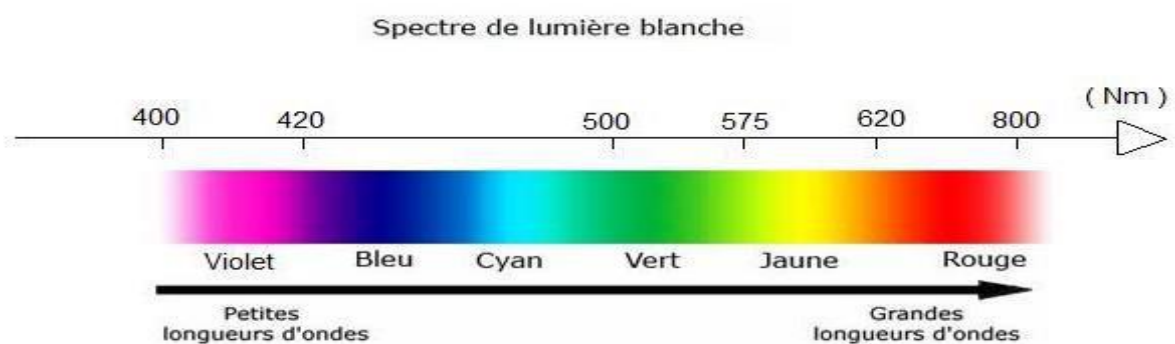


Figure I-1 : Domaine d'absorption de la lumière visible.

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Azométhine(-CH=N-)	Amine secondaire (-NHR)
Azoxy(-N=N=O)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)	Hydroxyle (-OH)
Nitroso(-N=O ou -N-OH)	Méoxy (-OCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Iode (-I)
Thio (>C=S)	Brome(-Br)
Ethényl (-C=C-)	Chlore (-Cl)

I.4 Classification de colorants

Il existe deux grandes classes de colorants : *naturels et synthétiques*. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage. Le jaune et l'indigo (couleur bleu foncé) sont les colorants naturels les plus répandus.

Quant aux colorants synthétique, ce sont des composés ayant comme structure de base des molécules tels que le benzène.

En plus de la classification des colorant selon leur origine (naturel ou synthétique). Les colorants sont classés en fonction de leur utilisation ou selon leur structure chimique.

I.4.1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du Chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [12].

I.4.1.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques (Figure I-2). Cette catégorie de colorant est la plus répandue sur le plan de l'application puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [13,14].

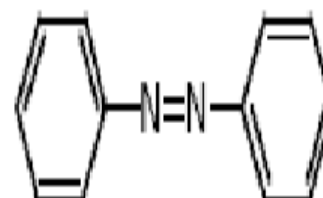


Figure I-2: Exemple de colorant azoïque

I.4.1.2 Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinone est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique (Figure I-3). Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétates et triacétates de cellulose.

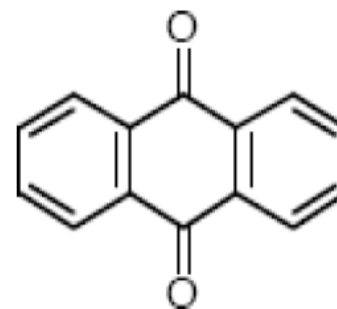


Figure I-3: Exemple de colorant anthraquinonique

Malgré leur méthode complexe de fabrication, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques [15].

I.4.1.3 Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Ce sont les dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote (Figure I-4). On les retrouve dans le domaine industriel et médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [16].

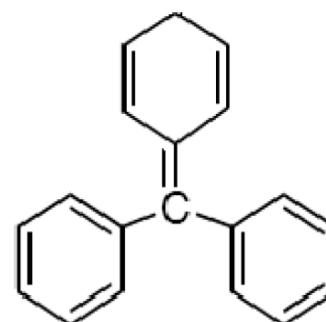


Figure I-4: Exemple de colorant triphénylméthane

I.4.1.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (Figure I-5) tire leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens colorants connus. Ils se caractérisent par une remarquable résistance au traitement de lavage alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicaux [17].

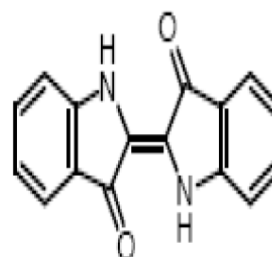


Figure I-5: Exemple de colorant indigoïde

I.4.1.5 Les phtalocyanines

Une structure complexe possédant un atome métallique centrale (Figure I-6). Les molécules de ce groupe sont obtenues par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [18].

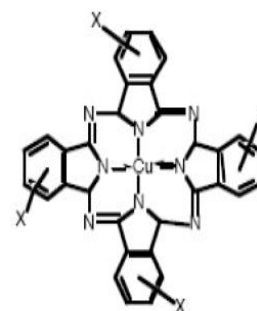


Figure I-6: Exemple de colorant phtalocyanine

I.4.1.6 Les colorants nitré et nitrosé

Forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisé par la présence d'un groupe Nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [18].

Ces composants nitré (Figure I-7) sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun.

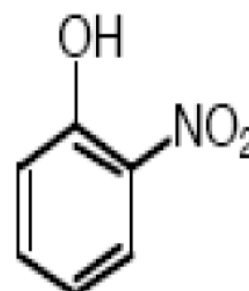


Figure I-7 : Exemple de colorant nitré et nitrosé

I.4.1.7 Les colorants Xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène (Figure I-8). Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés en tant que teinture et aussi comme agents de traçage dans de produits tels que le cosmétiques, la drogues, le cuir, ... etc [19].

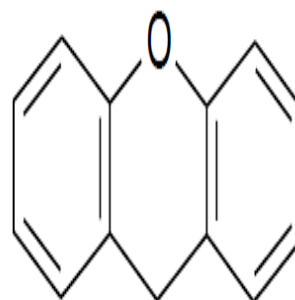


Figure I-8: Exemple de colorant Xanthène

I.4.2 Classification tinctorial

Si la classification chimique représente un intérêt pour les fabricants de matière colorantes, le teinturier préfère le classement selon le domaine d'application. 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 forces variable selon la liaison colorant/substrat et du type ionique ou hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il y'a différentes catégories définie cette fois par les auxochromes [20].

I.4.2.1 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupe chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques, et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau [21].

I.4.2.2 Les colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres (Figure I-9). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liés à la structure plane de leurs molécules [22].

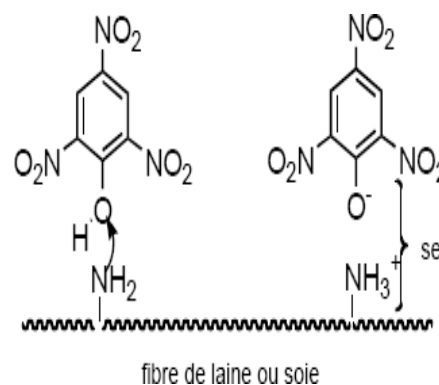


Figure I-9: Exemple de colorant direct

I.4.2.3 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme de très fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure l'or d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [22].

I.4.2.4 Les colorants acide ou anionique

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO_3^- ou carboxylates (NaCOO^-) (Figure I-10). Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques.

Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solide.

Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, nous pouvons citer le rouge Congo [23].

I.4.2.5 Colorants basiques ou cationiques

Ces sont des colorants porteurs d'ion positifs, reconnus pour leurs nuances brillantes. Ce type de colorants est sous forme de sel d'amine organique, composé de grosses molécules, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau (Figure I-11).

Ses liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres et possèdent une faible résistance à la lumière [23].

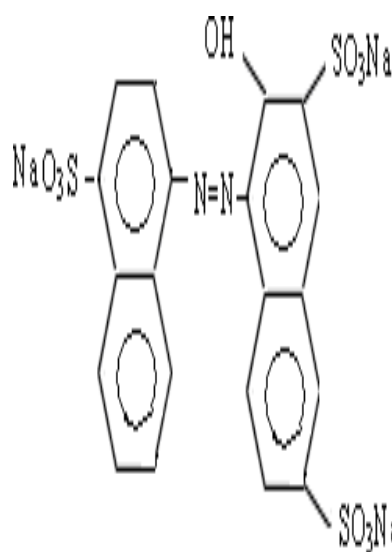


Figure I-10: Exemple de colorant acide ou anionique

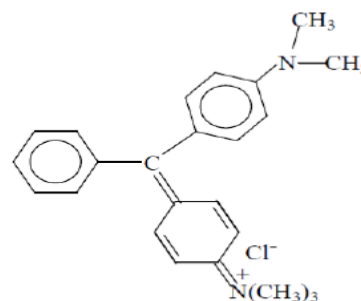


Figure I-11 : Exemple de colorant cationique

I.4.2.6 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer (Figure I-12) pour donner différents complexes colorés avec le textile [24].

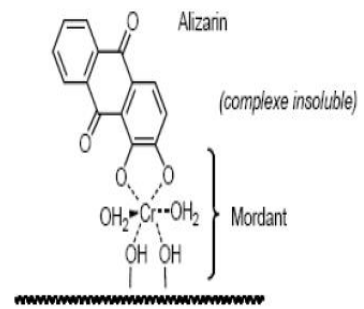


Figure I-12: Exemple de colorant à mordant

I.4.2.7 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve (Figure I-13) sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve d'une bonne résistance aux agents de dégradation [18].

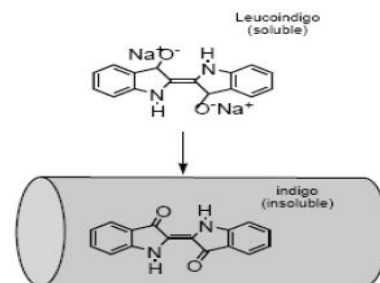


Figure I-13: Exemple de colorant de cuve

I.5 Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, à savoir [25] :

- L'industrie de matière plastique (pigment).
- L'industrie du bâtiment (peinture, pigment).
- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie du cosmétique.
- L'industrie agro-alimentaire (colorant alimentaire).
- L'imprimerie (papier, ancre).

I.6 Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et aussi pour les animaux.

I.6.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [26]. En effet les chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites [27]. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observé chez les ouvriers d'usine de fabrication de colorants de la série du triphénylméthane [26]. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observé avec divers colorants aminés, azoïques, anthraquinonique, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge) [27].

Les colorants de synthèse à base d'amine entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement des tumeurs bénignes et malignes de la vessie [27].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y'avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition du cancer de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [28]. D'autre recherche [29] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certain individu comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.

Les colorants azoïques sont aussi responsables de l'apparition de hépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont aussi parmi les substances qui représente de grands risque pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les station d'épuration à cause de leur toxicité élevée [30].

L'utilisation de colorants à base d'arsenic tel que le vert de Scheel (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acéto-arsénite de cuivre) provoque des troubles digestifs : digestion pénible, nausée, diarrhée, et peuvent être à l'origine des irritations de peau, de muqueuses oculaire ou pulmonaires et surtout des cancers [27].

La granulomatose pulmonaire est signalé chez les femme utilisant des laques colorées et parfumée plusieurs fois par jour et pendant des années [27].

I.7 Procédés d'élimination des colorants

Le rejet des effluent coloré dans la nature n'est pas désagréable pour l'environnement mais il représente un danger imminent pour l'homme en raison de leur stabilité et leur faible biodégradabilité. Plusieurs techniques en été utilisées pour diminuer l'effet néfaste des effluent rejeté.

Les procédées traditionnel tel que les procédés biologiques (la décomposition microbiennes) donnent des résultats non satisfaisant, du fait que beaucoup de colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stable et difficile à être biodégradé [22].

D'autres procédés physiques et chimique, incluant l'adsorption, bio-sorption, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, filtration sur membranes et l'extraction liquide-liquide..., etc. ont été largement étudiier et chaque technique présente des inconvénients soit par rapport à la complexité, le cout élevé, la mauvaise rentabilité [19].

I.7.1 Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est le procédé utilisé en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [31].

- L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit, notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

- L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables.
- Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

I.7.2 Procédés physiques

- Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [32] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.
- La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Ces procédés ont donné des résultats satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [33]. Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boues sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais il demande des investissements supplémentaires pour les régénérer.

- L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants.
- L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [34].

Chapitre II : L'adsorption

II.1 Historique

La technique de traitement des effluents par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Il est important de décrire et discuter d'abord le processus d'adsorption comme outil de dépollution des eaux, indépendamment du type de support solide considéré.

L'adsorption a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés absorbantes du charbon ou d'argile étaient déjà connues, mais le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [24,35].

Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de l'absorption [36].

II.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physicochimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité [37].

L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption.

Le phénomène d'adsorption, qui est exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent (N_2 , O_2 , $CO...$).

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide.

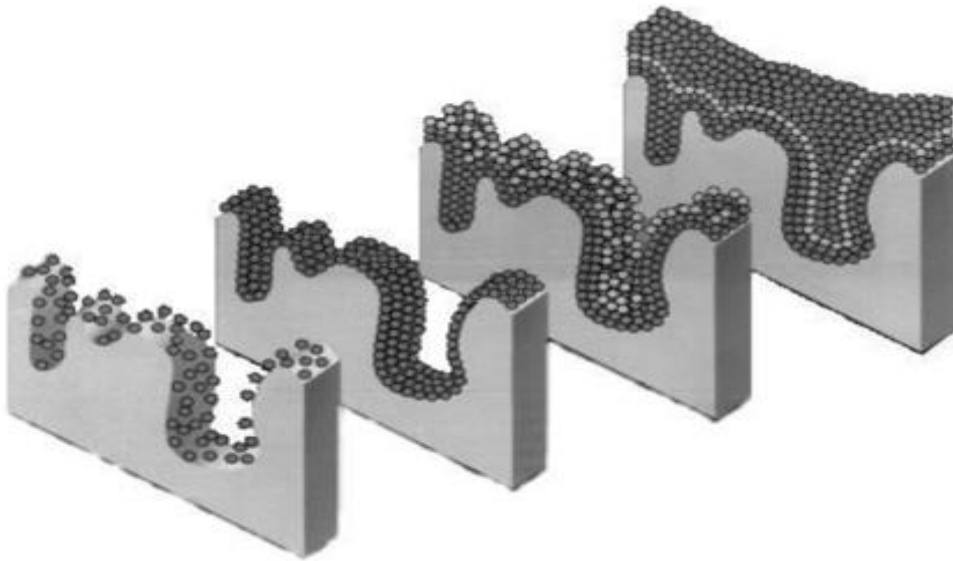


Figure II-1 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant.

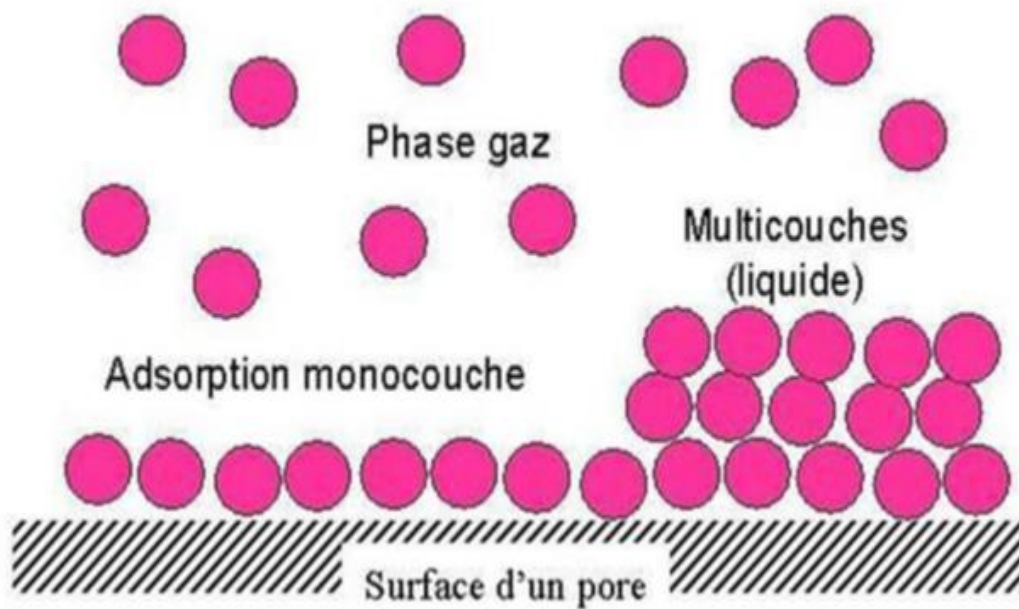


Figure II-2 : Phénomène d'adsorption.

II.3 Types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption).

II.3.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption, met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La chaleur d'adsorption mis en jeu est assez faible (5-40 kJ/mol) La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. L'adsorption physique est réversible, rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles : la désorption peut donc être totale [38].

II.3.2 L'adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques de type covalente entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule de l'adsorbat et une position particulière de l'adsorbant, appelée site actif. L'adsorption chimique se fait uniquement en monocouche car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. La chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800 kJ/mol [39,40].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [41,42].

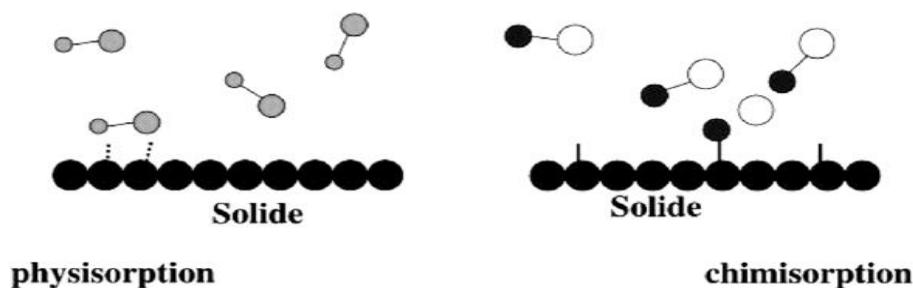


Figure II-3 : Adsorption physique et chimique

Le Tableau II. 1 représente les caractéristiques qui permettent de différencier les deux types d'adsorption :

Tableau II.1: Critères distincts entre adsorption physique et chimique [43].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Van Der Waals	Covalente
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservé	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide et indépendant de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en monocouches et multicouches	Formation en monocouches

II.4 Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant optimal dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence les interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [44].

Le processus d'adsorption peut être décrit en quatre étapes (Figure II. 4).

- La première (1) est un transfert de la phase liquide jusqu'à un film qui entoure l'adsorbant. Cette première étape est rapide, elle est donc considérée comme négligeable au vu de la vitesse de diffusion des molécules dans le liquide.

- Une deuxième étape est la diffusion dans le film entourant l'adsorbant (2).
- Ensuite, la diffusion se fait dans le carbone (3). Les molécules diffusent soit dans le volume soit à la surface des pores.
- Enfin l'étape finale d'adsorption (4) est réalisée sur un site actif de l'adsorbant [45]

Chacune de ses étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

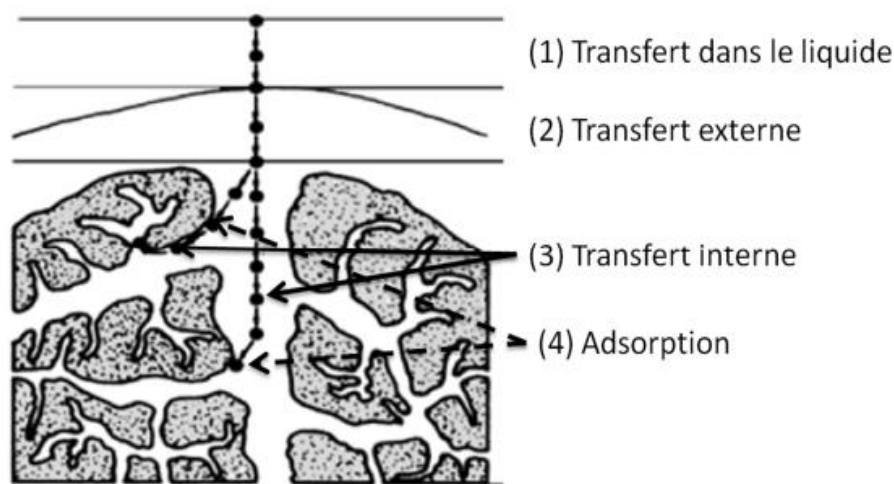


Figure II-4 : Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux.

II.5 Facteurs influant sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.5.1 Paramètres liés à l'adsorbant

La structure et la nature des groupements fonctionnels de surface des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté [17,46]

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée.

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [47].

II.5.2 Paramètres liés à l'adsorbat

La rétention de l'adsorbat par l'adsorbant lors de l'adsorption dépend principalement de la masse moléculaire de l'adsorbat, sa polarité, sa taille, et de sa solubilité.

Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [17].

L'adsorption dépend aussi de la solubilité de l'adsorbat, d'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée " [48].

II.5.3 Paramètres liés à l'environnement

Il s'agit des conditions opératoires dans lesquelles se déroule le processus dont les plus influents sont :

II.5.3.1 Le pH du milieu

Le pH d'une solution est un paramètre important à ne pas négliger au cours de l'étude des phénomènes d'adsorption, car sa valeur influe considérablement sur les équilibres chimiques. Le pH peut même modifier la nature de la surface de l'adsorbant et la rendre plus ou moins actif vis-à-vis de l'adsorbat [49].

Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [17].

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acide faible ou de base faible. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption, la majorité des études montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [50,51].

II.5.3.2 La température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température.

L'adsorption physique étant exothermique, les résultats sont donc meilleurs à froid, contrairement à l'adsorption chimique qui est meilleur en augmentant la température. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température selon la loi d'ARRHENIUS. En choisissant une température appropriée, on peut obtenir une meilleure adsorption [52].

II.5.3.3 Le temps de contact adsorbat-adsorbant

A l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution [53].

II.5.3.4 La vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important lors de l'adsorption, la fixation des molécules de l'adsorbat sur le solide augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

II.5.3.5 Les concentrations en adsorbant et adsorbat

Comme le nombre de chocs efficaces intermoléculaires est liée à la concentration des espèces réactives, plus la concentration en une entité réactive (ou réactif) est élevée, et plus le nombre de chocs par unité de temps et de volume est élevé. La vitesse de la réaction est donc plus importante quand la concentration en espèce réactive augmente [49].

II.6 Isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbat ainsi que les conditions opératoires [54].

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre, cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant / adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initial du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [55].

L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou pas [56].

II.6.1 Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide

La classification la plus utilisée, des isothermes d'adsorption en phase aqueuse est proposée par Giles et al [57,58].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Quatre classes principales sont identifiées, elles sont basées sur la configuration de la partie initiale de l'isotherme : classe S, classe L, classe H, classe C [59,57].

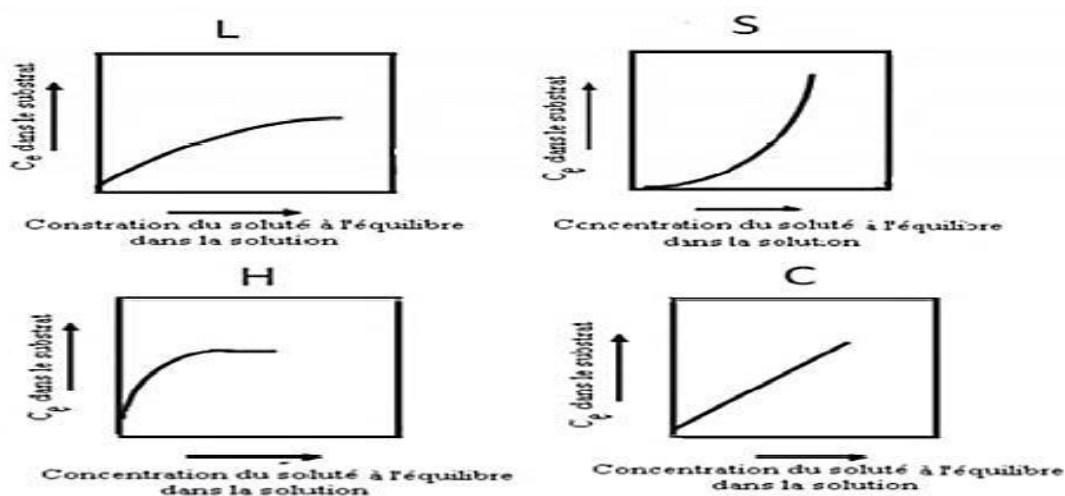


Figure II-5 : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption.

➤ **La classe S**

Les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules de soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [60,61].

➤ **La classe L**

Dite de Langmuir, est la plus fréquente notamment, dans le cas de l'adsorption des composés phénoliques en solutions aqueuses.

Les isothermes de type L à faible concentration de l'adsorbat en solution présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une saturation progressive de l'adsorbant.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules sont adsorbé horizontalement ce qui permet de minimiser leur attraction latérale, comme elle peut également apparaitre quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible, Dans ce cas l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérale [62].

➤ **La classe H**

Cette isotherme est obtenue avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des ordonnées relatif aux quantités adsorbées, ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté [57,59].

➤ **La classe C**

Est caractéristique de l'adsorption de molécules de soluté ayant une grande affinité pour un solide [57].

La courbe est une droite qui passe par l'origine, cela signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration, ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($l.kg^{-1}$). Elle concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [61].

II.6.2 Modèles d'isothermes

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir (1918) et de Freundlich (1906) car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbé [63].

II.6.2.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse. Il n'est théoriquement applicable que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogènes et sans interactions latérales entre les particules adsorbées. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible [64].

Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses [65].

- Les sites d'adsorption sont répartis de manière uniforme sur la surface du solide
- L'adsorption ne donne lieu qu'à la formation d'une couche monomoléculaire
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- Existence d'un équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté. Cette isotherme est représentée par la relation suivante [66,67] :

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

Avec :

C_e : Concentration de l'adsorbé à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : Constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant – adsorbé.

➤ Dans le cas d'une faible adsorption, on peut négliger le terme $K_L C_e$ (tend vers 0) car il est très inférieur à 1, donc la relation de Langmuir deviendra :

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (\text{II. 2})$$

➤ Dans le cas d'une forte adsorption de soluté $K_L C_e$ devient très supérieur à 1 donc q_e tend vers q_m .

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{II. 3})$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée $\frac{1}{K_L q_m}$ à l'origine, ce qui nous permet de déduire la constante de Langmuir K_L et la capacité d'adsorption q_m .

II.6.2.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées.

Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir [68].

Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) selon la formule suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II. 4})$$

K_f et n : Constantes de Freundlich, elles sont indicatives de l'intensité de la capacité d'adsorption.

La constante K_F est égal à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle.

Ces deux constantes peuvent être déterminées expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner l'équation (II. 5) suivante [69] :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{II. 5})$$

II.7 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption [70,71].

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-articulaire. la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse. Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [72].

II.7.1 Modèle de pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898, son expression est de pseudo- premier ordre pour l'adsorption en phase liquide [73] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II. 6})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\text{Ln} \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = K_1 t \quad (\text{II. 7})$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre en min^{-1} .

t : Temps de contact en min.

q_e : Capacité d'adsorption du matériau en monocouche (équilibre expérimental) en mg/g.

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t en mg/g.

Les valeurs de K_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction de t.

II.7.2 Modèle de pseudo- seconde ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 8})$$

Avec ;

K_2 : Constante de vitesse du pseudo-second ordre (g. mg⁻¹. min⁻¹).

Après intégration, l'équation (II. 8) devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II. 9})$$

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 q_e^2}$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_e) [17].

II.7.3 Modèle de la diffusion intra particulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intra-articulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris qui s'exprime comme suit [54] :

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (\text{II. 10})$$

Avec :

K_d : Constante de vitesse (mg / g.min^{1/2}).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus C est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière. Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intra particulaire [74].

II.8 Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées.

Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

II.8.1 Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution D est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$D = \frac{C_e}{C_f} \quad (\text{II. 11})$$

Avec :

D : Coefficient de distribution de l'adsorption à l'équilibre.

C_e : Concentration à l'équilibre de l'espèce adsorbée (mg/L).

C_f : Concentration à l'équilibre de l'espèce dans la solution (mg/L).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln D \quad (\text{II. 12})$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{II. 13})$$

Le tracé de la droite $\ln D$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative [75,76].

II.9 Les applications de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

➤ Séparations gazeuses

Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autre gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.

➤ Séparation liquides

Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre [77].

Chapitre III : Les résines imprégnées

III.1 Introduction

Les technologies de séparation par solvant et par résines échangeuses d'ions ont été largement adaptées pour des pratiques de séparation et de récupération des ions métalliques. Cependant, à cause de leur fastidieuse mise en œuvre, la complexité de leurs synthèses, l'emploi de réactifs à la fois dangereux et toxiques ainsi que leurs prix élevés, la recherche d'autres alternatives technologiques permettant de pallier ces inconvénients [78].

Les résines imprégnées ont été proposées comme une alternative technologique aux problèmes associés à la séparation et la récupération des métaux en solution [79].

III.2 Historique

L'utilisation des résines imprégnées dans les processus d'extraction a pris début en 1970 suite aux innovateurs travaux développés par Warshawsky [80], Grinstead [81] et Meyer [82], elles sont obtenues par une simple immobilisation de composés organiques complexant sur un support polymériques inerte et insoluble [83].

Parmi les résines couramment utilisées pour la préparation des résines imprégnées destinées à l'extraction et à la séparation des métaux, on peut citer les résines Amberlite XAD tel que les résines (XAD2, XAD4, XAD7, XAD8...) fabriquées par ROHM and HAAS, qui sont des polymères fortement réticulés, leurs surfaces spécifiques élevées peuvent adsorbées ou désorbées une grande variété d'espèces chimiques [84,85].

La première étude complète de l'utilisation de la résine XAD2 a été menée par Junk et coll (1974) [86]. Ces auteurs affirment que l'adsorption sur XAD2 est une méthode intéressante pour concentrer un grand nombre de composés de concentration de 0,2 à 50000 ppb. La résine XAD2 est fréquemment utilisée pour concentrer les substances humiques contenues dans l'eau de mer.

Sastre et Coll [87] ont suivi la variation de la surface spécifique de la résine Amberlite XAD2 en fonction de la concentration d'extractant Alamine 336 (R₃N) adsorbée. Ils ont montré que l'adsorption de ce ligand était due essentiellement à une attraction physique entre les groupements Alkyls de l'extractant avec les groupements vinyle et styrène de la matrice polymérique et il a été suggéré que le processus d'adsorption de cet extractant se fait par le

remplissage des pores de cette résine graduellement du pore le plus petit aux pores ayant un diamètre plus grand.

La résine XAD 2 a été testée dans le but d'adsorber des complexes d'aluminium avec un réactif (Chromazurol S ou Eriochrome Cyanine R) [88,89]. De même, Fairman et Coll [90] ont utilisé la résine XAD 2 en micro-colonnes (88 μL) pour adsorber le complexe formé entre Al et l'Oxine dans un système d'injection en flux. L'élution est réalisée par lavage avec HCl à 0,05 mol. L^{-1} ou NaOH à 0,02 mol. L^{-1} . Plus récemment, Wigilius et Coll [91] ont montré que l'adsorption sur XAD2 est une technique envisageable pour l'analyse de polluants isolés dans les eaux usées industrielles.

Jerabek et Coll [92] ont étudié l'influence de la morphologie du support polymérique sur le processus d'imprégnation de l'acide diethylhexyl dithiophosphorique (DEHPTA). Différents types d'adsorbant ont été examinés à savoir deux résines Amberlite ; XAD2 et XAD4 et deux résines préparées l'une de type gel (5% DVB) et l'autre est macroréticulaire (18% DVB).

Ils notent qu'au cours du processus d'imprégnation, le remplissage des pores de ces résines se fait graduellement du pore le plus petit aux pores ayant un diamètre plus grand.

Draa et Coll [93] se sont intéressés à la modification physique de la résine Amberlite XAD 7 par trois extractants organiques (D2EHPA, IONQUEST 801 et le CYANEX 272), la résine imprégnée est caractérisée par la spectrométrie IR. Le support obtenu est utilisé pour la récupération des ions métalliques Pb(II) dans un milieu nitrate à force ionique constante. Ils ont constaté que la rétention de l'extractant par la résine XAD7 est due aux interactions entre le groupement ester acrylique de cette résine avec le groupement alkyl de l'extractant et que cette résine a plus d'affinité vis-à-vis le DEHPA. Les auteurs ont déterminé les conditions d'extraction des ions de plomb ainsi que la forme du complexe métallique formé dans chaque résine.

III.3 Généralité sur les résines imprégnées

Les résines imprégnées sont des polymères synthétiques poreux sous forme de particule (de diamètre entre 0,3mm et 1,2mm), dures et insolubles [94,95]. Ces résines correspondent à une gamme assez importante de polymères qui présentent des degrés porosité et de polarité importants. La structure (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé lors de la préparation de la résine.

Ces paramètres ont un rôle non négligeable sur le phénomène d'adsorption. L'emploi des résines de type XAD amène l'utilisateur à les purifier préalablement [94, 96].

Les Amberlite appartiennent à deux groupes principaux de résines : les résines polystyrène-divinylbenzène incluant XAD1, XAD2, XAD4, XAD16, XAD1180 et XAD2000, et les résines ester polyacrylique incluant XAD7, XAD8 et XAD11 [97,98].

L'imprégnation est une opération physique de pénétration d'un corps liquide ou solide solubilisé dans un solvant à l'intérieur des pores d'une résine macroporeuse sous l'action d'une agitation mécanique ou magnétique forte, suivie de l'évaporation du solvant [99]. Ces extractants modifient les propriétés complexantes des résines initiales et éventuellement introduire la notion de sélectivité donc permet de passer de résines neutres à des résines fonctionnelles [100].

L'imprégnation des résines (fonctionnalisation physique) par des extractants organophosphorés présente un grand intérêt dans le domaine d'extraction appliquée dans l'hydrométallurgie et le traitement des eaux usées. Cette nouvelle technique connue sous le nom de RIS (résine imprégnée par solvant), a fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques du fait de sa simplicité et la diversité des résines qui peuvent être utilisées comme supports d'extractants.

L'imprégnation d'un extractant organique sur le support polymérique (la résine) offre plus d'avantage aux systèmes d'extraction tel que [101] :

- La simplicité opérationnelle d'équipement ;
- La facilité de préparation de la résine imprégnée ;
- Le choix large des réactifs pour la sélectivité désirée ;
- La facilité de séparation de phase due à l'élimination des problèmes traitant la formation des émulsions stable.

III.4 Les caractéristiques des résines imprégnées et l'extractant

La technique de résine imprégnée peut être assimilée au modèle d'un agent complexant liquide homogènement dispersé dans un polymère solide. L'agent imprégné devrait se comporter comme dans son état liquide mais en présentant une forte affinité pour la matrice. Pour obtenir un matériau avec une grande ressemblance au modèle précité, l'extractant, le support polymère et la méthode d'imprégnation doivent vérifier les conditions suivantes [100,101,102] :

- L'extractant doit être un liquide ou être retenu dans un état liquide par l'addition d'un diluant ;

- L'extractant et le diluant doivent avoir une solubilité négligeable dans la phase aqueuse utilisée ;
- Le support polymère doit présenter une surface de contact élevée avant et après imprégnation ;
- La méthode d'imprégnation ne doit pas altérer les propriétés de l'extractant et du polymère ;
- L'extractant doit prouver une bonne stabilité à fin qu'il puisse être utilisé dans plusieurs cycles d'application ;
- Pas de réaction avec le support polymérique (résine) ;

En d'autres termes, une résine imprégnée idéale doit avoir les caractéristiques suivantes [101,103,104] :

- Une bonne mobilité de l'extractant dans la phase résine, et du métal entre la phase aqueuse et la phase résine ;
- Une grande capacité de fixation ;
- Un facteur de sélectivité élevée ;
- Une bonne stabilité physico-chimique et une perte minimale d'extractant dans la phase liquide.

III.5 Le rôle des diluants

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions [105].

Parmi les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant [105] :

- Le bon pouvoir solvatant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits
- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse
- La faible viscosité
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation
- La faible volatilité
- Le point éclair élevé

III.6 Types des résines imprégnées

Les résines imprégnées ont été développées dans le but de combiner deux techniques de séparation ; l'extraction par solvant et par résine échangeuse d'ions.

Selon le mode de fixation de l'extractant, les résines imprégnées peuvent être classifiées en deux types.

III.6.1 Résine levestrel

Ce sont des copolymères de type styrène / vinylbenzène, elles sont obtenues par l'ajout direct de l'extractant au mélange de monomère pendant le processus de polymérisation [106].

Les conditions de polymérisation sont en fonction des différentes propriétés des extractants tel que l'acidité, viscosité, leur solubilité dans l'eau [107] et le degré de réticulation de la résine désirée.

Les extractants les plus adaptés pour l'élaboration de ce type de résines sont les composés phosphoryles (tel que : le tri (n-butyle) phosphate « TBP », Acide di (2-ethylhexyl) phosphorique « D2EHPA » et l'Acide di (2,2,4-trimethylpentyl) phosphinique « Cyanex272 ») et quelques amines aliphatiques et aromatiques [108].

III.6.2 Résines imprégnées

Ce sont des résines macroporeuses, elles sont obtenues par un contact direct de la résine avec une solution organique contenant un extractant [107].

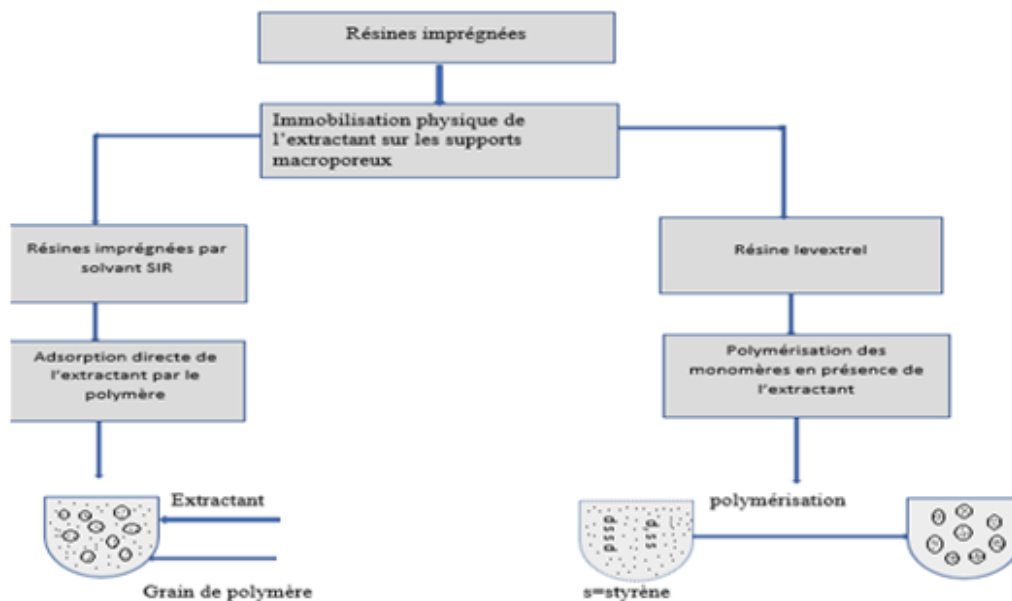


Figure III-1: Description des procédures de préparation des résines imprégnées.

dernier, se trouvant alors sous forme de monomère. Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [115].

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^{\circ}\text{C}$). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans des opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [117].

Parmi les supports macroporeux les plus utilisés pour la préparation des résines imprégnées on trouve les résines Amberlite XAD fabriquées par Rohm et Hass Co. Ces résines présentent une bonne stabilité chimique et mécanique. Le tableau ci-dessous récapitule les résines Amberlite les plus couramment utilisées ainsi que leurs propriétés physiques [118,119].

Tableau III.1: Propriétés physiques de quelques résines Amberlite.

Résine Polymérique	Nature Chimique	Porosité (cm^3/cm^3)	Volume du Pore (cm^3/g)	Surface Spécifique (m^2/m^3)	Diamètre Moyen du Pore(nm)
Non polaire					
XAD2	Styrène-Divinylbenzène, aromatique. (Hydrophobique)	0,420	0,976	330	9
XAD4		0,513	0,974	780	5
Faiblement polaire					
XAD7	Méthyle Metha-crylate,	0,550	1,140	450	9
XAD8	Aliphatique	0,524	0,633	140	24
Polaire					
XAD16	Divinylbenzène, Aromatique, (Hydrophobique)	0,550	1,404	860	9

III.8 Méthode d'imprégnation des résines

L'imprégnation peut être effectuée suivant quatre méthodes :

III.8.1 La méthode sèche

Dans cette méthode l'extractant est dissous dans un diluant, est mis en contact avec le polymère, le diluant est ensuite chassé par évaporation lente sous vide. La résine imprégnée obtenue est un système binaire (polymère-extractant). Cette méthode est particulièrement convenue à l'imprégnation des extractants hydrophiles comme les amines, les cétones et les ester [101,102].

III.8.2 La méthode humide

L'extractant, dissout dans un minimum de solvant (hexane ou éthanol), est mis en contact avec la résine jusqu'à ce que toute la phase liquide soit absorbée. La résine est ensuite immergée dans une solution aqueuse d'un sel métallique. Après que la formation du complexe de métal avec l'extractant est terminée, la résine est lavée avec l'eau, le métal est élué par un acide, et on relave la résine avec l'eau [120,121].

III.8.3 Méthode d'addition d'un modificateur

Cette méthode est considérée comme un hybride de la méthode sèche et humide ou un agent modifiant est ajouté au mélange d'extractant, ce dernier permet la pénétration de l'eau dans le polymère, le diluant est alors évaporé comme dans la méthode sèche. La résine imprégnée obtenue est un système ternaire (polymère – extractant – agent modifiant) [99,101].

Les deux dernières méthodes ont été proposées comme modification pour la méthode sèche à cause de la nature hydrophobe prise par les résines imprégnées. 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.

Cette dernière consiste à mettre le polymère en contact avec une solution d'extractant, constituée d'un mélange de solvant organique et de l'eau. A titre d'exemple : 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) [114, 121,107].

Par filtration les résines polymériques sont récupérées de la solution et l'excès du solvant restant dans le polymère est déplacé par l'eau. La quantité d'extractant retenue par la résine dépend du rapport volumique (solvant organique/eau) constituant la solution d'imprégnation [107].

III.8.4 Méthode dynamique sur colonne

Dans cette méthode le polymère est placé dans une colonne après avoir été mis en contact avec un diluant jusqu'à ce qu'il devienne entièrement gonflé. La colonne est alimentée par la solution d'extractant jusqu'à ce que la concentration d'extractant à la sortie soit égale à celle d'entrée. La résine imprégnée ainsi obtenue est alors lavée avec l'eau.

Cette méthode a deux avantages. D'une part, elle minimise le temps d'imprégnation et, d'autre part, elle présente une grande efficacité non seulement à l'échelle laboratoire mais aussi à l'échelle industrielle [121,122].

III.9 Mécanisme d'imprégnation

L'immobilisation d'un extractant sur la surface inerte d'une résine macroporeuse non ionique a lieu par le mécanisme d'adsorption [123,124,125].

L'adsorption est un phénomène qui combine deux processus : les forces d'attraction entre les chaînes d'alkyle et les cycles aromatique des extractant à l'intérieur des pores de la résine [101].

Les forces mises en jeu, lors de cette adsorption, sont des interactions de natures physiques en faisant intervenir les forces de Van Der Waals. Elles sont attribuables à l'attraction électrostatique de l'extractant par la surface de la résine afin de maintenir l'électroneutralité [100].

La connaissance des paramètres cinétique et du temps d'équilibre sont nécessaires pour la détermination des capacités d'adsorption d'une résine donnée [99].

Jerabek et Coll [92] ont étudié la relation entre le processus d'imprégnation et la morphologie du support des résines XAD imprégnée avec l'acide di(2éthylhexyl) dithiophosphorique (DEHPTA), il a montré que le DEHPA remplit progressivement l'espace de pore, de plus petit pore jusqu'aux pore d'environ 10nm de diamètre, dont le processus est probablement lié à la grande force de cohésion entre les molécules de D2EHPA.

III.10 La stabilité chimique des résines imprégnées

La stabilité est un paramètre fondamental dans l'élaboration des résines imprégnées, elle est considérée comme un atout majeur pour une future application [78,126].

La stabilité chimique, et thermique et mécanique des résines imprégnées dépend principalement de la structure du support, de l'efficacité de la méthode d'imprégnation et de la réversibilité des réactions d'extraction et de la résistance aux espèces chimiques présentes dans les solutions aqueuses à traiter [101].

Par conséquent le support devra présenter une bonne stabilité chimique, notamment vis-à-vis des solutions fortement acides, basiques et des solvants organiques auxquels il sera nécessairement confronté [100].

Par ailleurs, la stabilité mécanique et la stabilité thermique sont également très importantes. Les particules doivent être résistantes à haute compression et assez élastiques pour permettre des débits de percolation élevés. La température ne doit pas modifier ni la nature du support ni sa texture [78].

La stabilité des résines imprégnées dépend principalement du type de l'adsorbant utilisé et de la nature du réactif organique retenu. La résistance chimique des résines imprégnées est usuellement étudiée dans des opérations en batch, sur colonne ou en continue [107].

III.11 Interaction support-extractant

De nombreuses tentatives ont été réalisées pour étudier les interactions qui se produisent à l'interface solide-liquide dues à leurs applications technologiques, hydrométallurgiques et analytiques. Bien que la fixation des cations métalliques sur les résines imprégnées par solvant est largement étudiée, peu ont été accompli pour la caractérisation physico-chimique des interactions entre le solvant et le support solide [101].

Le phénomène d'adsorption sur un solide implique les forces de Van Der Waals, qui lie l'adsorbat à la surface solide. Généralement les résines non polaires ou hydrophobiques sont attirées par les surfaces hydrophobiques, et les molécules polaires ou hydrophiles par les surfaces hydrophiles. Les adsorbants non polaires tel que l'Amberlite XAD2 et XAD4, attirent les extrémités hydrophobiques des molécules à partir des échantillons aqueux.

L'Amberlite XAD7, de polarité intermédiaire comportant des groupements ester acrylique (RCOO), peut attirer soit les extrémités hydrophobique ou hydrophilique des molécules et des fonctions dans des solutions aqueuses ou non aqueuses [101].

Les interactions extractant–support sont décrites en termes de réaction de partition et de constante d'équilibre [107]. Mourier et Coll [127] utilisaient cette approche dans l'étude de la distribution de l'extractant entre la phase résine et la phase aqueuse sur des résines imprégnées préparées par adsorption de undecyl-7-hydroxy-8-quinoline (Kelex 100) sur l'Amberlite XAD7.

La rétention et l'activité de Kelex 100 sur le support solide sont examinées par la détermination de la distribution de l'extractant dans la phase aqueuse comme une fonction de chargement de Kelex 100 et le pH de la phase aqueuse. Il est montré que la perte en extractant par la solubilité dans la phase aqueuse est dix fois inférieure à celles observées dans les systèmes liquide-liquide.

Chapitre IV :

Procédures Expérimentales et
Méthodes d'analyses

Dans ce chapitre nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude à savoir les différents dispositifs expérimentaux et les différents technique mis en œuvre afin d'éliminer un colorant basique, la Rhodamine B en solution aqueuse par une résine imprégnée.

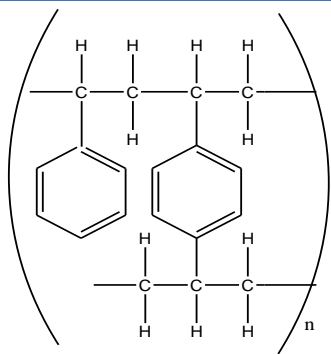
IV.1 Produits utilisés

IV.1.1 Les résine Amberlite XAD4

Cette résine, largement développées par Rohm et Haas sous l'appellation Amberlite, est un polymère synthétique non ionique, poreux sous forme de billes dures et insolubles.

Ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Caractéristiques de la résine Amberlite XAD4 [94,128,129,118].

Résines polymériques	Structure chimique	Surface spécifique (m ² /g)	Porosité (cm ³ /cm ³)	Volumes des pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Amberlite XAD 4 (Styrène-divinylbenzène, Aromatique) « Non polaire »		750	0,5	0,974	5

IV.1.2 Les acides et les bases minéraux

Le Tableau IV. 2 représente les différents produits utilisés pendant notre étude.

Tableau IV.2: Les différents acides et bases minéraux utilisés.

Acide	Masse molaire (g /mol)	densité	Pureté (%)	Fournisseur
NaOH	40	2.13	97	PROLABO
HNO ₃	63,01	1,33	60	PROLABO
HCl	36,47	1,19	37,5	CHIMINOVA

IV.1.3 Les solvants

Deux solvants organiques ont été utilisés :

- Le Méthanol : (CH₃OH); M=32g/mol, produit PROLABO.
- L'Heptane : (C₇H₁₆) ; M=100g/mol, produit PROLABO.

IV.1.4 Complexant organique

Un seul complexant a été utilisé. Un acide organophosphorique, l'acide di (2 ethylhexyl) phosphorique D2EHPA commercialisé par Merck Co. dont ces caractéristiques sont les suivantes [130 ,131]

- Sa masse moléculaire égale à 322,43g/mol.
- Sa densité de 0,976
- Son point d'ébullition : 393°C.
- Son point de fusion : -50°C.
- La structure chimique : **C₁₆H₃₅O₄P**

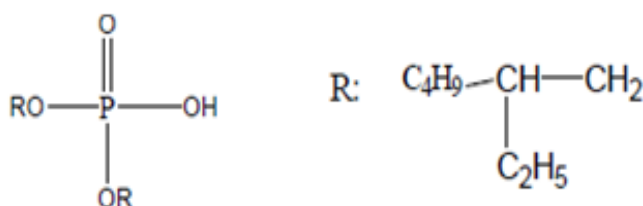


Figure IV-1 : Structure moléculaire du D2EHPA.

IV.1.5 Le colorant

La rhodamine B est un colorant basique de la classe des xanthènes (Figure IV-2). Il se présente sous forme de cristaux de couleur vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines.

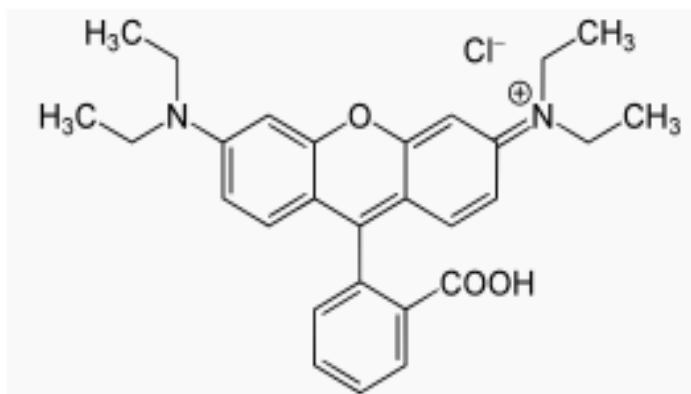


Figure IV-2 : Structure moléculaire de la Rhodamine B.

Tableau IV.3: Les caractéristiques de la Rhodamine B [132].

Nom commerciale	Rhodamine B
Nom selon l'UIPAC	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Masse molaire	479,01
λ_{max}	554
Famille	Colorant cationique
Point de fusion °C	210-211

Le spectre d'absorption de la molécule de la Rhodamine B présente un maximum d'absorption à $\lambda=554$ nm, comme le montre la **Figure IV-3**.

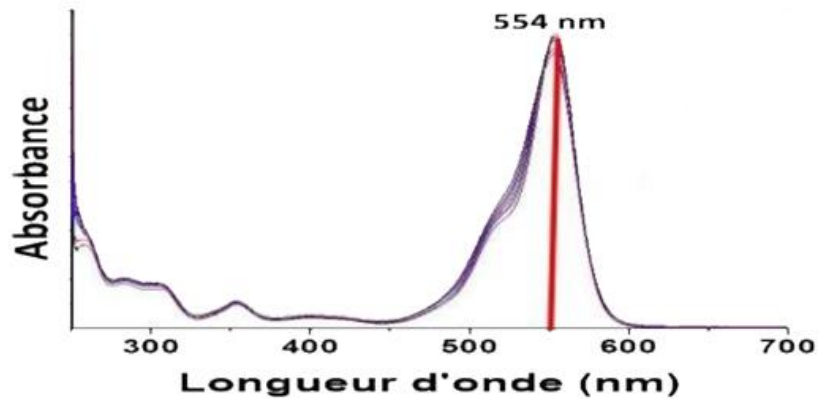


Figure IV-3 : Spectre d'absorption de la Rhodamine B dans le domaine du visible.

La courbe d'étalonnage est issue de la représentation graphique de la variation des différentes densités optiques en fonction de la concentration des solutions en colorant. La Figure IV-4 représente la courbe en question :

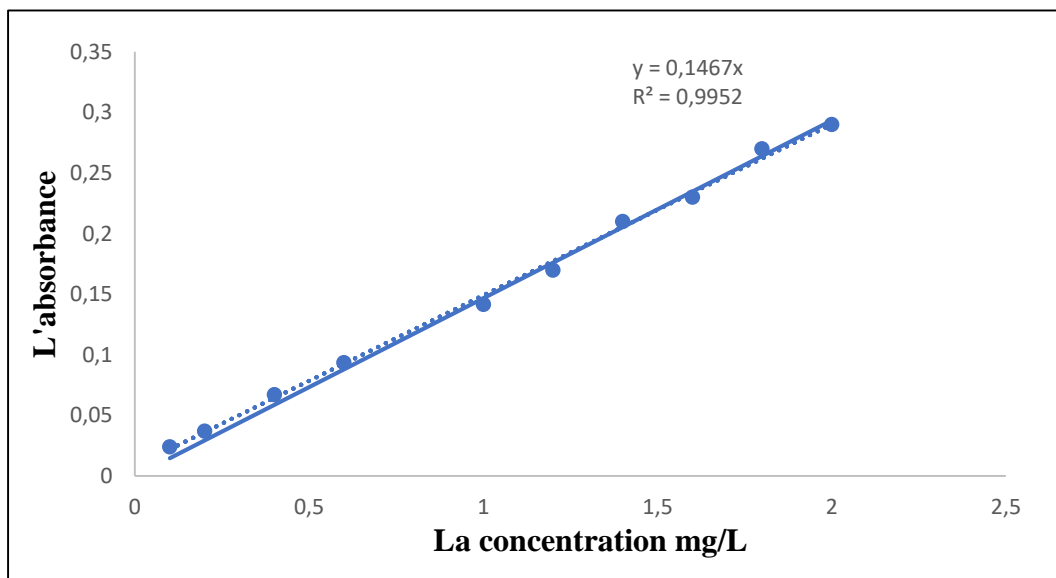


Figure IV-4 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine B.

IV.2 Préparation de la résine AMBERLITE XAD4

IV.2.1 Lavage de la résine

Avant utilisation, il est nécessaire de laver la résine afin d'éliminer les impuretés minérales et organiques survenues pendant la fabrication, ainsi que les produits qui ont été introduits au cours du conditionnement pour retarder la prolifération des bactéries (exemple : le chlorure de sodium et le carbonate de sodium). Pour ce faire, la résine est mise en contact pendant 24 heures avec une solution d'HCl à 4M contenant 50% de méthanol et d'eau [125 ,133 ,134]. Après filtration et lavage répétitif avec l'eau distillée, la résine est étuvée à 50°C pendant 12 heures et conservée par la suite dans un dessiccateur.

Il est important de remarquer que la résine perd son aspect translucide au cours du lavage pour devenir opaque (blanche).

IV.2.2 Procédure d'imprégnation

La préparation de la résine imprégnée a lieu par l'adaptation de la méthode sèche. L'opération d'imprégnation consiste à mettre en contact dans des tubes à essais fermés hermétiquement 1g de résine Amberlite lavée avec 10 ml d'un solvant organique (Heptane) contenant une quantité bien déterminée d'extractant d'imprégnation (D2EHPA) : 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 et 5g., le mélange est agité pendant 24 heures à l'aide d'un dispositif constitué d'un agitateur et un porte tube. Après ce temps de contact, le mélange est filtré, lavé puis étuvé à 50°C jusqu'à élimination complète du solvant d'imprégnation.

IV.2.3 Quantification du taux d'imprégnation des résines

L'évaluation de la quantité de D2EHPA retenue par la résine lors de son imprégnation est estimée par gravimétrie. Celle-ci est basée sur la mesure de poids de la résine avant et après imprégnation. Le gain en poids de ces prises d'essais constitue le taux d'imprégnation. L'ensemble des pesées a été effectué avec une balance analytique de précision $\pm 0,1$ mg.

IV.3 Extraction du colorant

Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées dans un système batch, dans erlenmeyer, où des échantillons de 0,2g de la résine XAD4-D2EHPA sont mis en contact avec des solutions aqueuses de colorant de 50 ml de volume, à un pH donné. Le mélange est soumis à une agitation magnétique d'environ 200 tr/mn et des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps pour la détermination du rendement

d'extraction (E (%)). Ces échantillons sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible avec une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 554$ nm. Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH- mètre digital.

Dans cette étude, nous avons essayé d'optimiser les paramètres suivants :

- Le temps d'agitation ;
- Le pH de la solution aqueuse ;
- La concentration initiale de colorant ;
- La masse de la résine XAD4-D2EHPA ;
- La concentration de l'extractant dans la solution d'imprégnation ;
- La vitesse d'agitation ;
- La température de la solution aqueuse ;

IV.3.1 Détermination du taux d'élimination des colorants (%E)

Le pourcentage d'extraction est défini comme étant le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$E(\%) = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (\text{IV. 1})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du colorant dans la solution aqueuse (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t (mg/L).

IV.3.2 Calcul de la quantité adsorbée (q_t)

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{IV. 2})$$

Avec :

q_t : Quantité de la Rhodamine B adsorbée par la résine imprégnée (mg/g).

m : Masse de la résine imprégnée (g).

V : Volume initial de solution de colorant (L).

IV.4 Appareillages analytiques

IV.4.1 pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA Ph 211. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

IV.4.2 Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Thermo" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure IV-5 : Spectrophotomètre Thermo.

IV.4.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est la méthode d'analyse la plus couramment utilisée par le chimiste organicien. C'est une méthode physique d'analyse structurale. Elle révèle la nature des liaisons inter atomique dans une molécule et identifie les groupements fonctionnels [135].

Elle sert donc à caractériser un échantillon, comme elle peut être utilisée pour le suivi d'une purification ou l'évolution d'une réaction.

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre de type <<SHIMADZU IRAFFINITY-1 >> (Figure IV-6) dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouge. La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids).

Le pastillage avec le bromure de potassium est la technique la plus utilisée pour les solides, son avantage consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas de bande IR additionnelles. Elle consiste à mélanger intimement la substance solide avec une quantité de bromure de potassium, dans un mortier et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide.

Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente(Pastille). Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

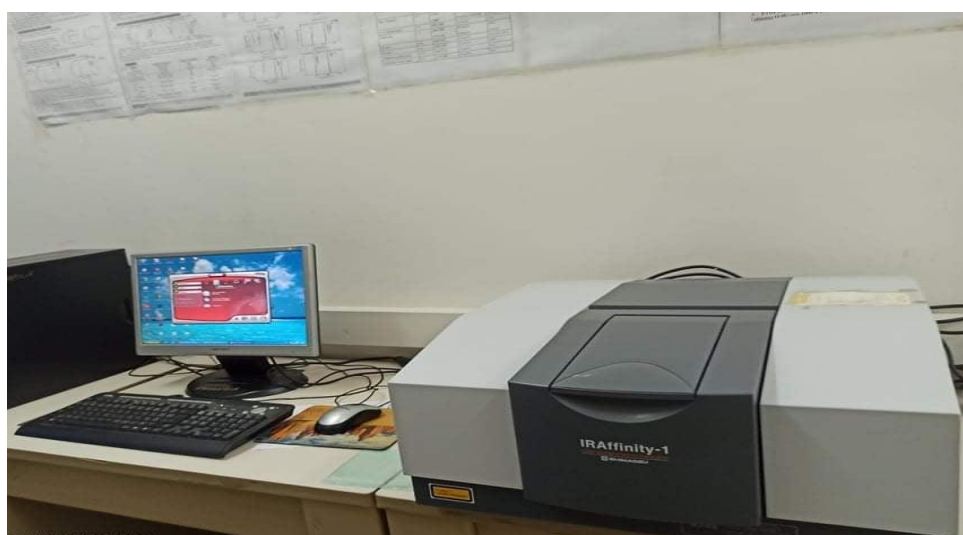


Figure IV-6 : Spectrophotomètre IR.

Chapitre V : Résultats Expérimentaux et Discussions

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première consiste à étudier le phénomène d'imprégnation de la résine Amberlite XAD4 d'un acide organophosphorique (D2EHPA) et à la caractérisation de la résine imprégnée résultante. La seconde se limite à l'étude de l'élimination d'un colorant cationique la Rhodamine B en solution aqueuse par le système XAD4-D2EHPA et à l'étude de la cinétique de cette élimination.

V. 1 Étude du phénomène d'imprégnation de la résine Amberlite XAD4

V.1.1 Cinétique d'imprégnation

A cet effet, nous avons utilisé la méthode sèche pour l'imprégnation de la résine XAD4 par un extractant acide organophosphorique (D2EHPA) dans l'Heptane. Les résultats de cette étude sont reportés sur la figure ci-dessous.

Cette courbe montre : une évolution progressive de la quantité retenue en fonction de la concentration initiale en extractant, avant d'atteindre une valeur constante qui correspond à la saturation de la résine. Le taux de rétention maximal enregistré est de 0,51g/gRV.

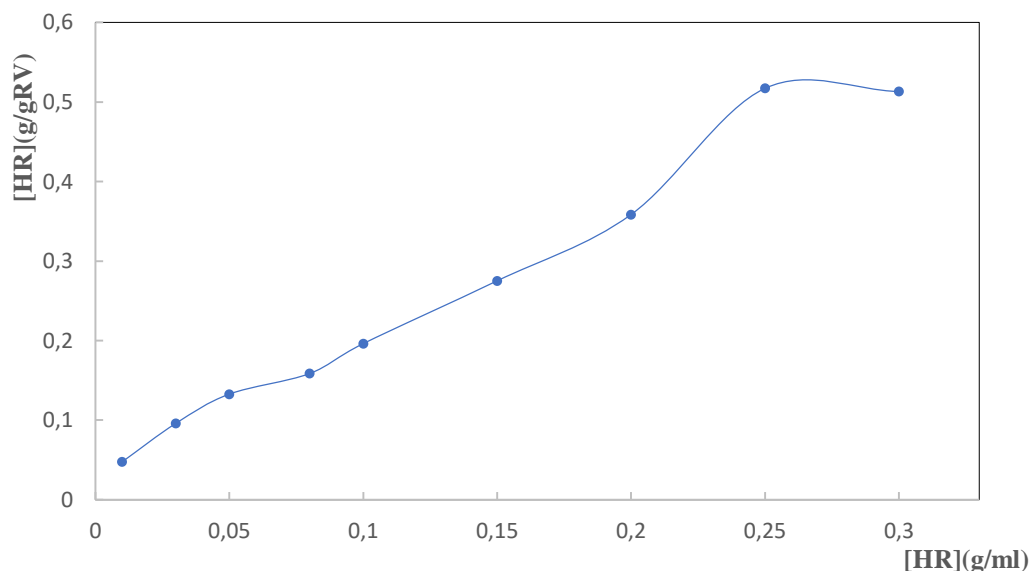


Figure V- 1 : Evolution d'isotherme d'imprégnation de la résine XAD4 en fonction de la concentration initiale du D2EHPA.

V.1. 2. Isotherme d'adsorption

Afin de corrélérer les résultats de l'adsorption, nous avons fait une approche mathématique de la variation de la quantité de D2EHPA retenue par la résine en fonction des concentrations initiales en extractant, par l'isotherme de Freundlich et Langmuir.

V. 1. 2. 1. Isotherme de Langmuir

L'expression mathématique du modèle de Langmuir est exprimée selon l'équation (V. 1) :

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

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur la figure V- 2.

Ces résultats annoncent que ce modèle n'est pas adéquat pour la modélisation de la cinétique de l'imprégnation de D2EHPA.

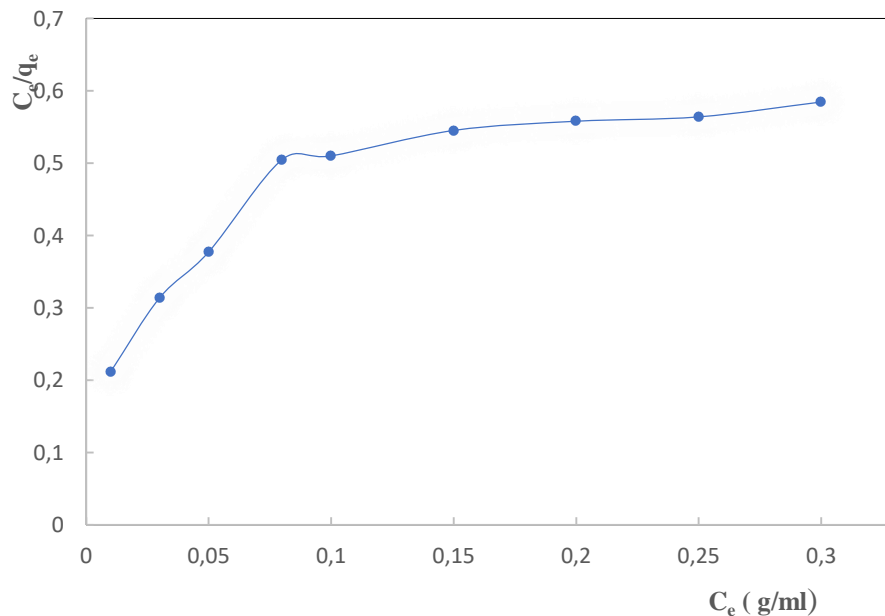


Figure V- 2 : Modélisation par isotherme de Langmuir de la cinétique d'imprégnation du D2EHPA sur le support XAD4.

V. 1. 2. 2. Isotherme de Freundlich

L'expression mathématique linéarisée du modèle de Freundlich est exprimée selon l'équation (V. 2).

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{V. 2})$$

K_F et n peuvent être déterminés graphiquement par le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$. L'application de l'équation linéarisée de Freundlich aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure V-3.

Le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0,9806. Les valeurs de $1/n$ et K_f sont déterminées graphiquement de la figure V-3 et sont respectivement 0,7035 et 1,099. Par ailleurs, on constate que $1/n < 1$, cela affirme que l'adsorption de D2EHPA sur la résine Amberlite XAD4 est favorable.

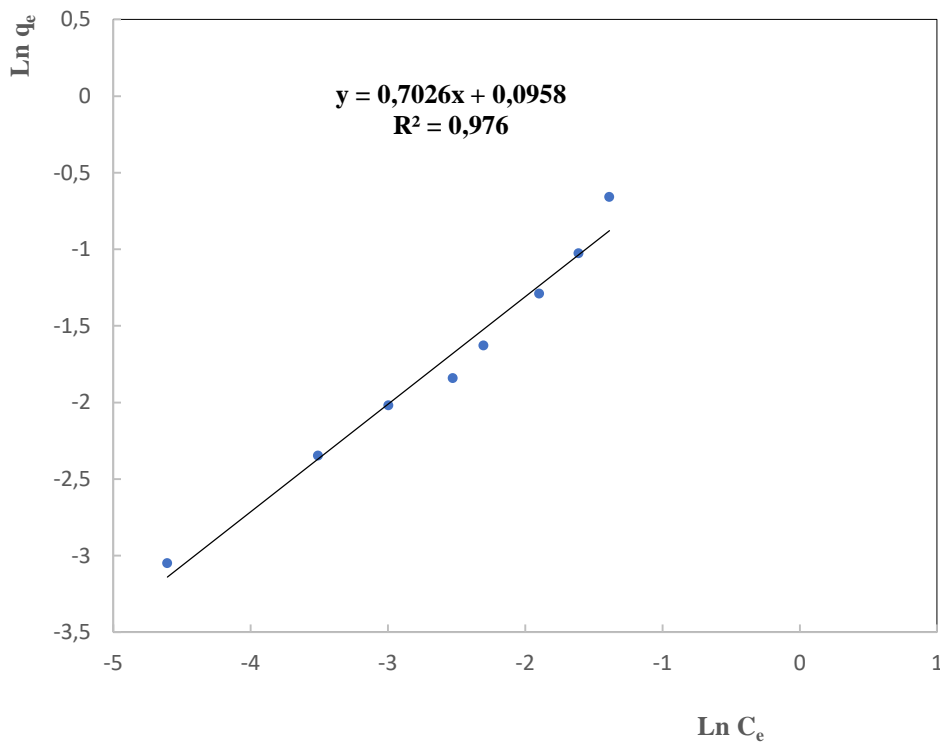


Figure V-3 : Modélisation par isotherme de Freundlich de la cinétique d'imprégnation du D2EHPA sur le support XAD4.

V. 1. 3. Caractérisation de la résine XAD4 imprégnée par D2EHPA par infrarouge

Les spectres IR de la résine XAD4 vierge, D2EHPA, résine XAD4-D2EHPA sont illustrés sur les figures V- 4, V- 5, V- 6 respectivement.

V. 1. 3. 1. Spectre de la résine XAD4 vierge

Son spectre d'adsorption montré sur la figure V-4, comporte de fortes bandes à 3049,5- 2960,7- 2924 et 2854,6 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux modes d'allongement des liaisons C-H des groupements aliphatiques et aromatiques. La figure V-4 montre l'existence de quatre bandes moyennes dans la région 1601,9- 1448,5 cm^{-1} . Celles-ci caractérisent les vibrations d'allongement de la liaison(C=C) du cycle aromatique.

Ce spectre révèle aussi des bandes d'intensités moyennes à 1448,5 et 1363,7 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de déformation symétrique et asymétrique de la liaison (C-H) du groupement (CH_3), respectivement.

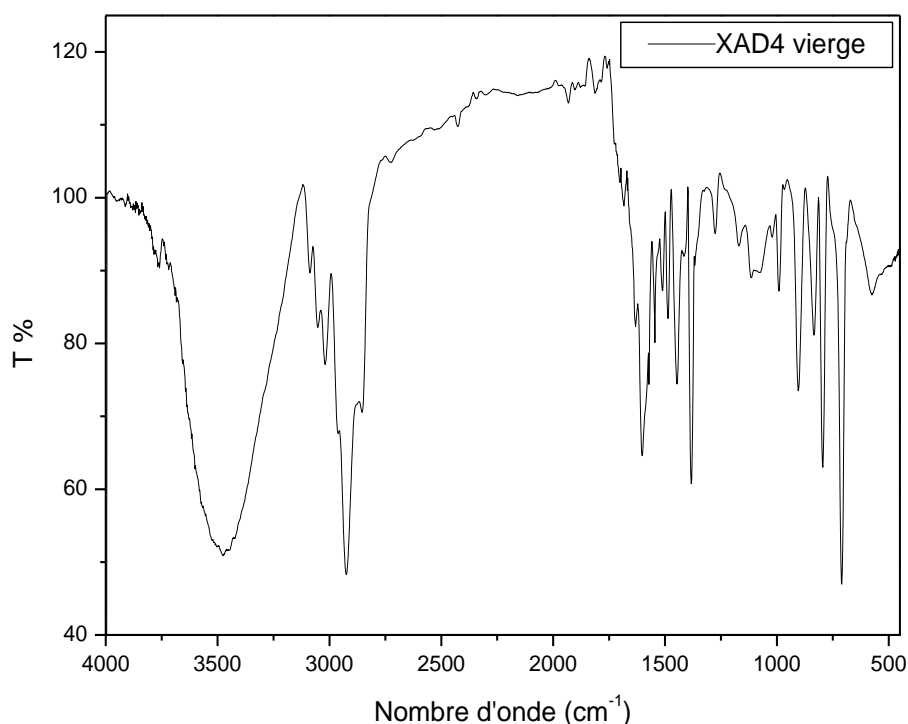


Figure V-4 : Spectre infrarouge de la résine XAD4 vierge.

V. 1. 3. 2. Spectre du D2EHPA seul

Le spectre Infrarouge du D2EHPA est présenté dans la figure V-5 ; les pics caractéristiques des différents groupements de l'extractant sont décrits comme suit :

- 2960 cm^{-1} : Vibration d'allongement de (C-H) aliphatique.
- 2780 cm^{-1} : Vibration d'allongement de la liaison P-OH
- 2340 cm^{-1} : Vibration d'allongement de la liaison O-H
- 1470 cm^{-1} : Vibration de déformation de la liaison (C-H)
- 1380 cm^{-1} : Déformation de (C-H) du groupement CH_3
- 1225 cm^{-1} : Vibration d'allongement de (P=O) (O-P=O)
- 885 cm^{-1} : Vibration de déformation de (P-O-C).

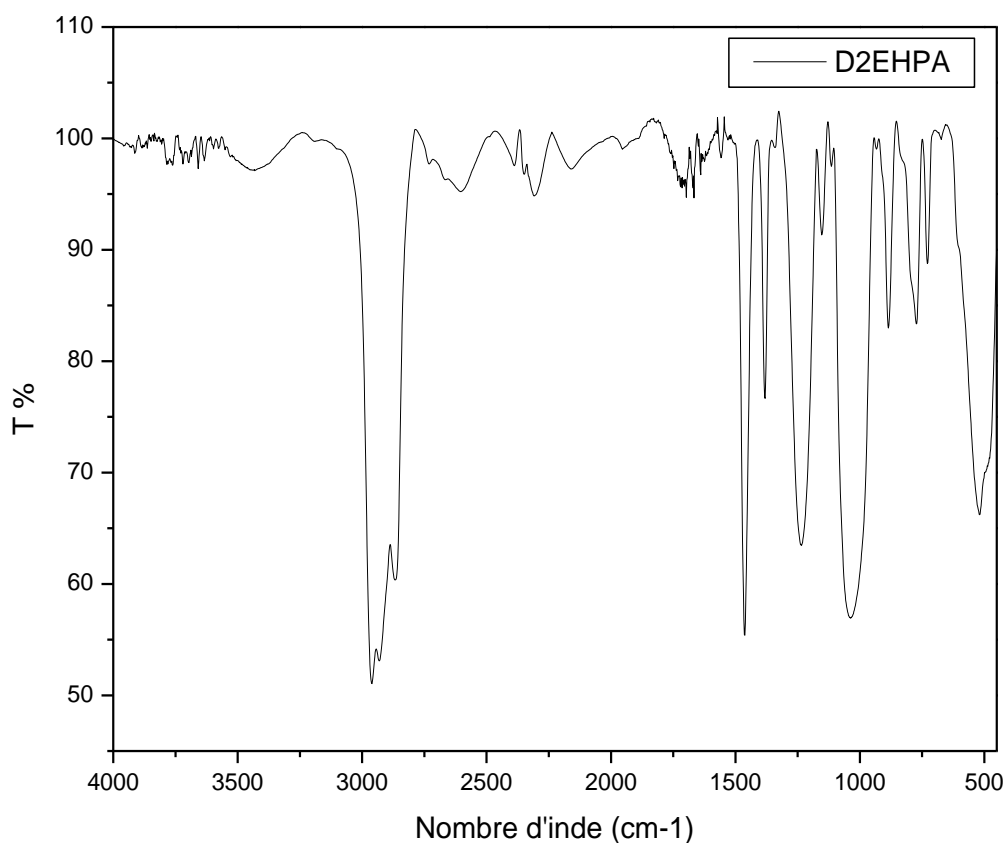


Figure V-5 : Spectre infrarouge du D2EHPA.

V. 1. 3. 3. Spectre de La résine XAD4-D2EHPA

Le spectre IR de la résine XAD4 imprégnée par le D2EHPA, représenté sur la figure V-6, montre que toutes les bandes d'adsorption du spectre XAD4 seule et celles du D2EHPA seul se manifestent sur le spectre infrarouge de la résine XAD4-D2EHPA, et qu'aucune nouvelle bande n'est apparue. Cet état de fait suggère qu'il n'y a pas formation de liaisons chimiques entre la résine et le D2EHPA et que l'interaction extractant-résine est de type physique.

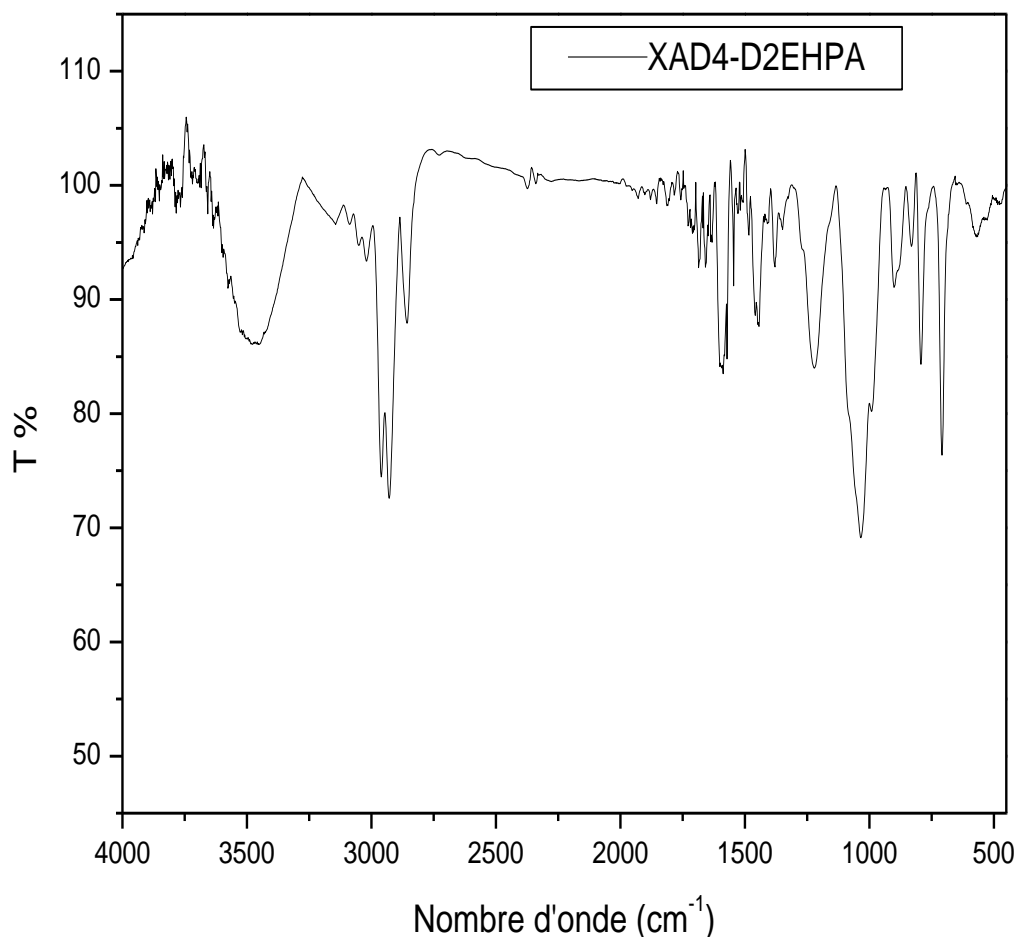


Figure V-6 : Spectre infrarouge de la résine XAD4-D2EHPA.

Tableau V. 1 : Les fonctions correspondantes aux bandes d'adsorption de la résine XAD4, D2EHPA et XAD4-D2EHPA.

XAD16	D2EHPA	XAD4- D2EHPA	Groupement
3444,9	3471,9	3450	Allongement de (O-H) de H ₂ O absorbé par le KBr
3049,5	-	3049,5	Allongement de (C-H) du groupement CH ₃
2960,7	2960	2960,3	Allongement de (C-H) aliphatique.
-	2780	-	Allongement de (P-OH)
-	2340	-	Allongement de (P-OH)
1601,9	-	1602,9	Allongement de (C-H) aliphatique.
1487,1	1470	1468,7	Déformation de la liaison (C-H)
1363,7	1380	1395,5	Déformation de (C-H) du groupement CH ₃
-	1225	1230,2	Allongement de (P=O) (O-P=O).
904,0	885	900.8	Vibration de déformation de (P-O-C)

V. 2. Etude de l'extraction

Dans le but de vérifier la fiabilité et l'efficacité de la résine XAD4 obtenue, nous l'avons utilisé dans l'étude du phénomène d'extraction d'un colorant cationique la Rhodamine B en milieu aqueux, pour cela plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : la concentration de l'extractant, la concentration de la Rhodamine B, le pH, la température de la solution aqueuse et la vitesse d'agitation.

V. 2. 1. Cinétique d'extraction de la Rhodamine B

L'étude de la cinétique permet le suivi de l'évolution du taux d'extraction du colorant au cour du temps jusqu'à l'établissement de l'équilibre correspondant à l'état stationnaire. La détermination du temps d'équilibre constitue une étape préliminaire pour l'étude du phénomène d'extraction. Ce temps d'équilibre varie selon le système adsorbat/adsorbant.

L'extraction est effectuée en système batch, en utilisant le système ; XAD4-D2EHPA. Sur la figure V-7, nous reporterons l'évolution du rendement d'extraction de la rhodamine B en

fonction du temps. Nous constatons que la cinétique d'adsorption de RB présente deux étapes distinctes.

La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous considérons que l'adsorption de RB sur la résine imprégnée (XAD4-D2EHPA) est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 60min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 120min de réaction. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de 120min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-7.

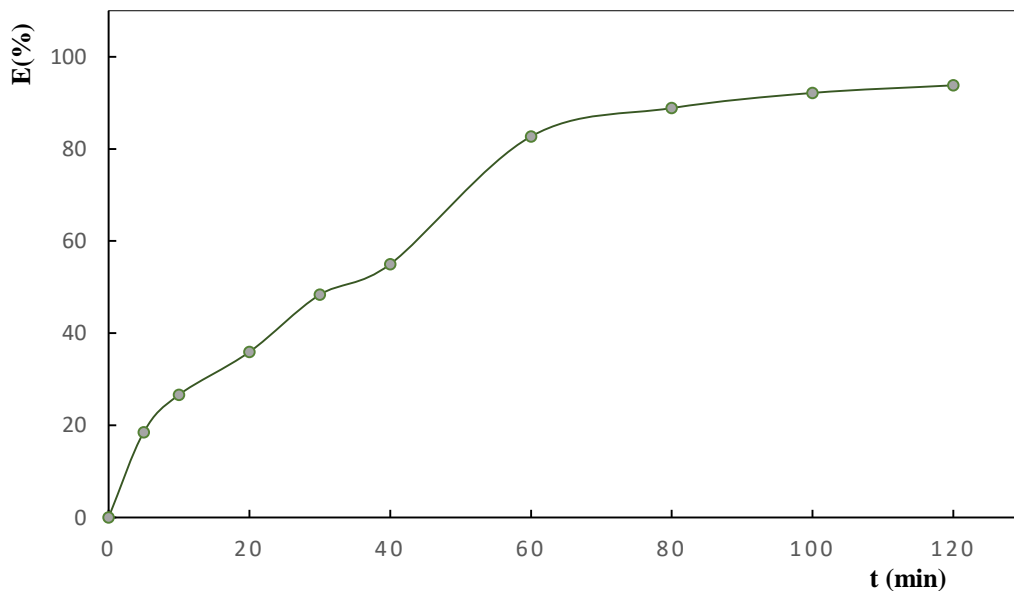


Figure V-7 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps. $pH_i=6,36$, $[RB]=10\text{ppm}$ et une vitesse d'agitation de 200tr/min.

V. 2. 2. Influence du pH de la solution

Le pH est le paramètre le plus important dans le processus d'adsorption puisqu'il affecte à la fois la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B par la résine XAD4-D2EHPA, nous avons menés une série d'échantillons de RB de concentration initiale 10mg/L à différents pH compris entre 1 et 8 sous agitation constante pendant 120 min.

L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique et la soude a été utilisée pour avoir pH basique.

L'évolution du pourcentage d'extraction de la Rhodamine B en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ de la solution aqueuse est reportée sur la Figure V-8.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le pouvoir extractif de RB augmente avec l'augmentation du pH de la solution et tend à se stabiliser à partir de $\text{pH}=5$. Pour cela, le $\text{pH}=5$ est maintenu comme pH optimal pour le reste de l'étude. L'augmentation de la rétention du colorant avec le pH peut être expliquée par l'influence du nombre des charges négatives de la surface surgie par la dissociation des groupements fonctionnels de l'extractant (D2EHPA) adsorbé par la résine.

Par ailleurs en mesurant les pH finaux des solutions aqueuses après chaque extraction nous avons constaté que la concentration des protons H^+ libérés augmente en fonction des pH initiaux de ces solutions. Ceci suggère que l'extraction de la Rhodamine B se fait par un échange cationique, le proton porté par le groupement PO-H de D2EHPA est très mobile, il est généralement échangé par les cations à extraire.

Le colorant RB est un colorant cationique qui existe en solution aqueuse sous forme dissociée et de charge positive :

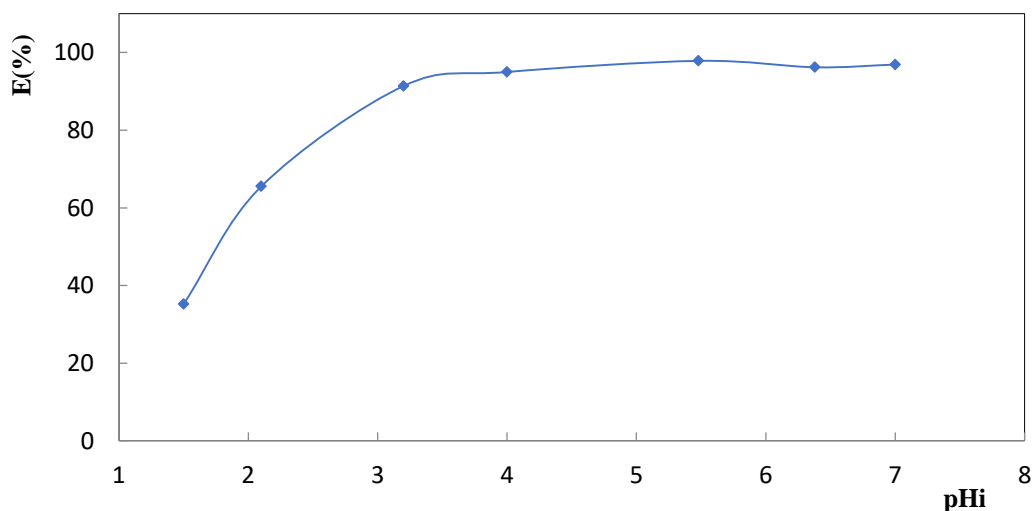
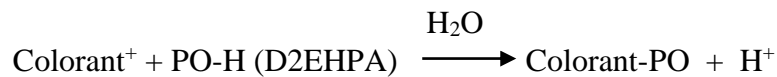


Figure V-8 : Effet du pH initial sur le rendement de rétention de la RB par le système XAD4-D2EHPA. $[\text{RB}] = 10$ ppm et une vitesse d'agitation de 200tr/min.

V. 2. 3. Influence de la concentration d'extractant

Pour que l'élimination d'un colorant par extraction soit efficace, il est très important d'optimiser la concentration nécessaire pour éliminer un maximum de colorant d'une solution de concentration connue. Les expériences d'adsorption ont été menées en faisant varier la dose de l'extractant de 0 à 0,3g /ml et à $pH_i=5,48$.

Les figures V-9 et V-10 montrent l'effet de la dose de l'extractant sur le processus d'adsorption. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la dose de D2EHPA influe positivement sur le rendement d'élimination du colorant par la résine étudiée. Le rendement augmente progressivement avec la dose de l'extractant jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre obtenue à partir de 0,1g/ml. Ceci est attribué principalement à l'augmentation de la surface adsorbante disponible et donc à des sites actifs présents à la surface des grains de la résine Amberlite XAD4. La valeur du rendement à l'équilibre est de 97,79%.

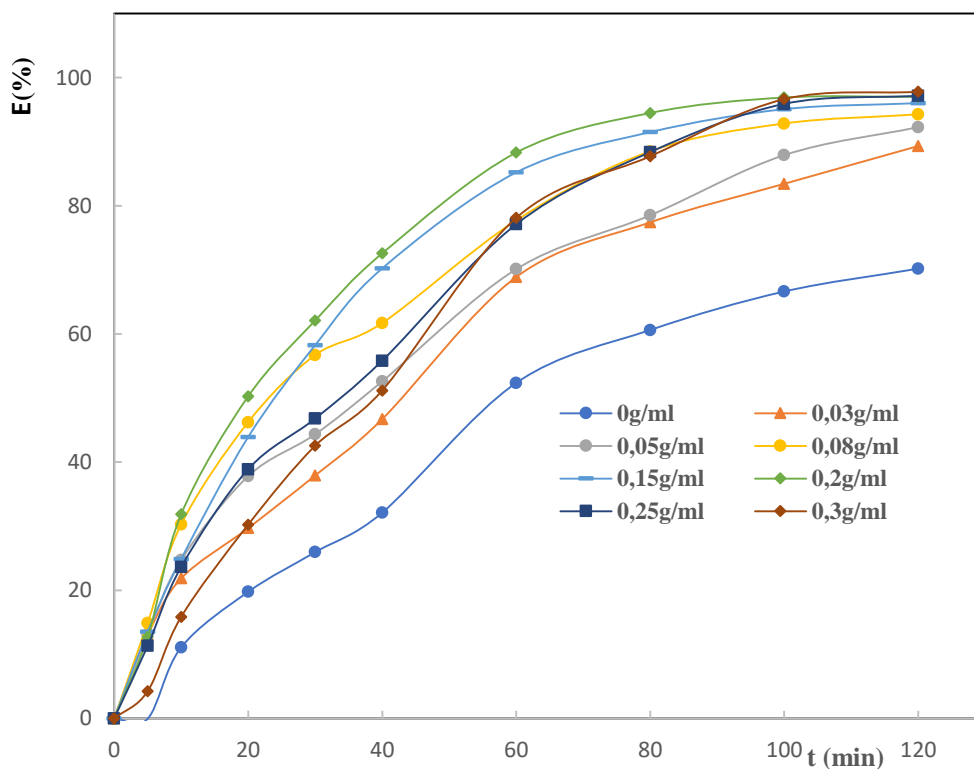


Figure V-9 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B fonction du temps à différentes concentrations de D2EHPA. $pH_i=5,48$; $[RB]=10ppm$ et une vitesse d'agitation de 200tr/min.

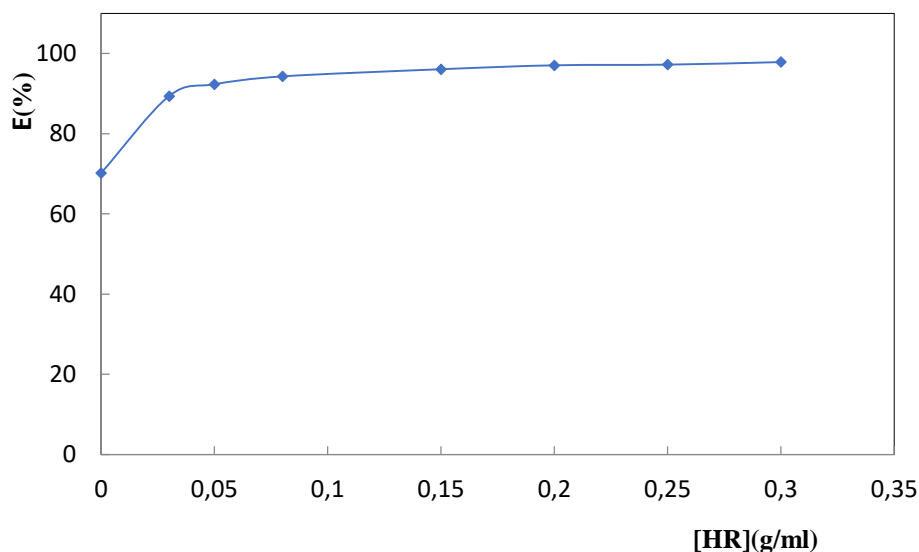


Figure V-10 : Variation du rendement d'extraction du RB en fonction de la concentration du D2EHPA dans la solution d'imprégnation. $\text{pH}_i = 5,48$; $[\text{RB}] = 10\text{ppm}$ et une vitesse d'agitation de 200tr/mn.

V. 2. 4. Influence de la concentration de la Rhodamine B dans la solution aqueuse

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale de l'adsorbat. Le rendement d'élimination d'un colorant par un adsorbant est lié à la concentration initiale du colorant, qui dépend également des sites actifs disponibles sur une surface adsorbante. L'effet de la concentration initiale en colorant (10-100ppm) sur le processus d'adsorption est illustré par les figures V-11 et V-12.

Comme le montre ces figures, le rendement d'élimination de RB en solution par la résine XAD4-D2EHPA diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, au fur et mesure de l'occupation des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbantes. Quand la concentration augmente de 10 à 100 mg/L, le rendement d'élimination de RB diminue de 99,13 à 81,85%. Des rendements d'éliminations élevés sont obtenus pour de faibles concentrations initiales en colorant, dus à la grande disponibilité des sites actifs sur les surfaces adsorbantes. Cependant, tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale.

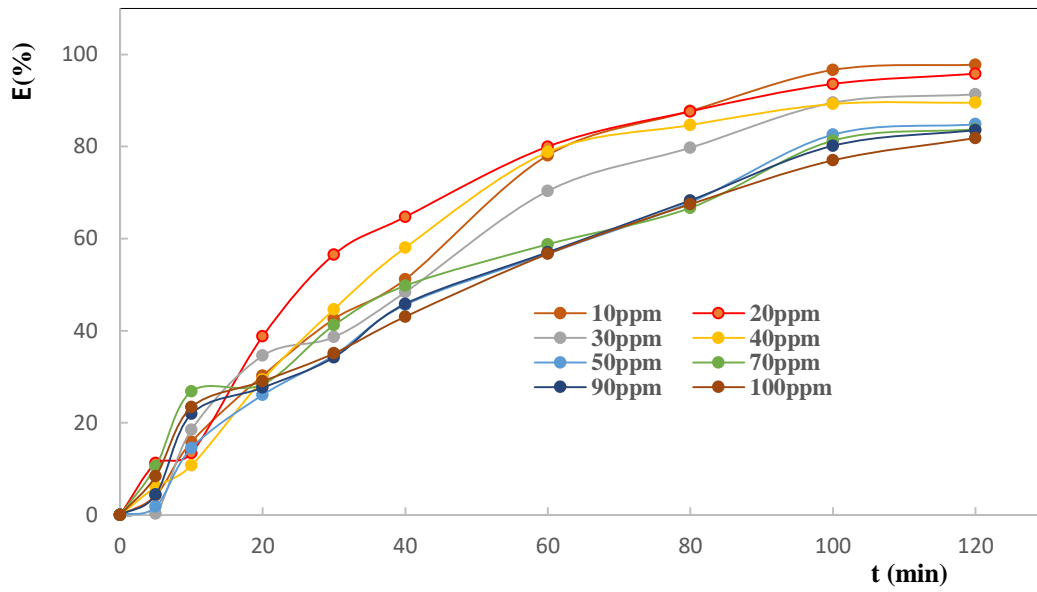


Figure V-11 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps à différentes concentrations de RB. $pH_i=5,48$; $[D2EHPA]=0,3g/ml$ et une vitesse d'agitation de 200tr/min.

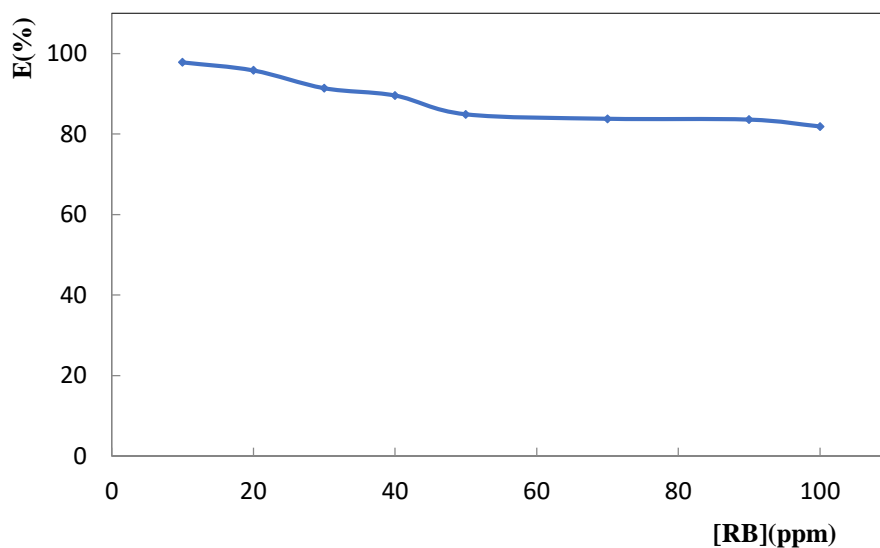


Figure V-12 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction de la concentration initiale de la solution. $pH_i=5,48$; $[D2EHPA]=0,3g/ml$ et une vitesse d'agitation de 200tr/mn.

V. 2. 5. Influence de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de la Rhodamine B a été étudié en système batch par le système XAD4-D2EHPA avec une concentration en extractant de 0,3 g/ml et des solutions aqueuses en Rhodamine B de 10 ppm à $\text{pH}_i=5,48$ et à différentes vitesses d'agitation : 0; 50; 100; 200 et 300tr/min pendant un temps d'agitation de 120min.

Les figures V-13, V-14, montrent qu'à vitesse nulle le rendement d'extraction ne dépasse pas 25%. Par contre dans le cas d'extraction à différentes vitesses d'agitation, le taux d'extraction croît rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale, et commence à se stabiliser à partir d'une vitesse de 200 tr/min. Les faibles quantités obtenus pour des vitesses d'agitation de 0 et 100 tr/min sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide.

L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions plus favorables au transfert du polluant vers la surface des particules du support et l'équilibre serait atteint plus rapidement. En conclusion, une vitesse d'agitation modérée est souhaitable pour le phénomène d'adsorption, nous avons donc choisi comme vitesse optimale : 200 tr/min.

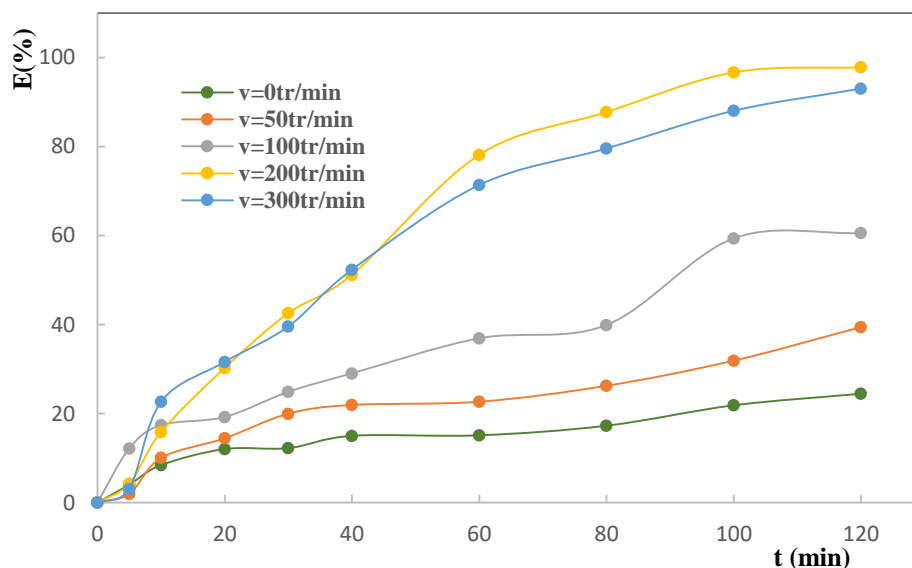


Figure V-13 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation. $\text{pH}_i=5,48$; $[\text{RB}]=10\text{ppm}$ et $[\text{D2EHPA}]=0,3\text{ g/ml}$.

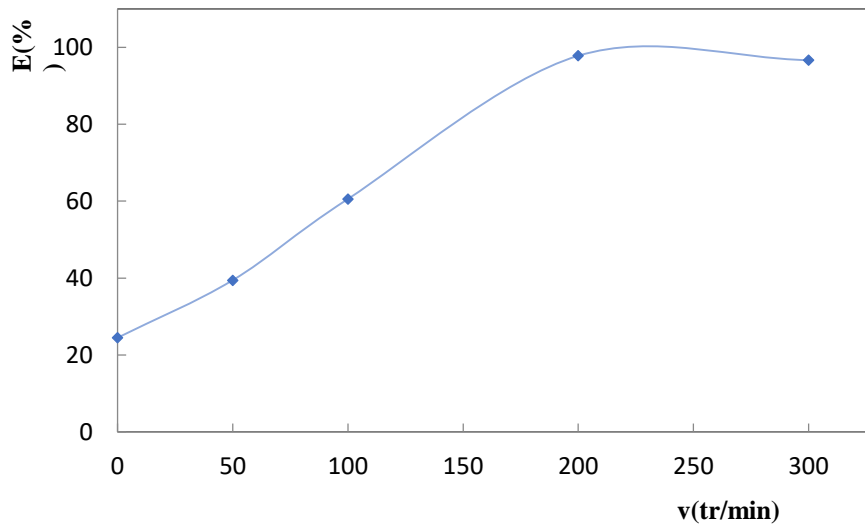


Figure V-14 : Influence de la vitesse d'agitation sur le pourcentage d'extraction de la RB. $pH_i=5,48$, $[RB]=10$ ppm et $[D2EHPA]=0,3$ g/ml.

V. 2. 6. Influence de la température

L'effet de la température est un indicateur de la nature du processus d'adsorption (endothermique ou exothermique). L'augmentation de ce paramètre a principalement deux effets importants sur le processus d'adsorption :

- ✓ Une augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution ;
- ✓ Une augmentation de la solubilité de l'adsorbant.

L'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption a été évalué en faisant varier la température de 20 à 60°C dans les conditions suivantes : $C_0=10$ ppm ; $t= 120$ min ; $pH_i=5,48$ et $[D2EHPA]=0,3$ g/ml.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'extraction de la rhodamine b, des échantillons de 0.2g de la résine XAD4 imprégnée par 0.3g/ml de D2EHPA sont mis en contact avec des solutions de 10ppm de la rhodamine b en solution aqueuse a $PH=5.48$ à différentes températures.

Les résultats obtenus, présentés par les figures V-15, V-16, montrent que le rendement d'élimination de Rb augmente légèrement avec l'augmentation de la température suggérant la nature endothermique du processus d'adsorption. Le taux d'adsorption du colorant atteint

100% à T=60°C. Ceci peut être dû à l'augmentation de la mobilité du colorant, à la diminution des forces de résistance agissant sur la diffusion du colorant et à l'amélioration de l'activité des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants.

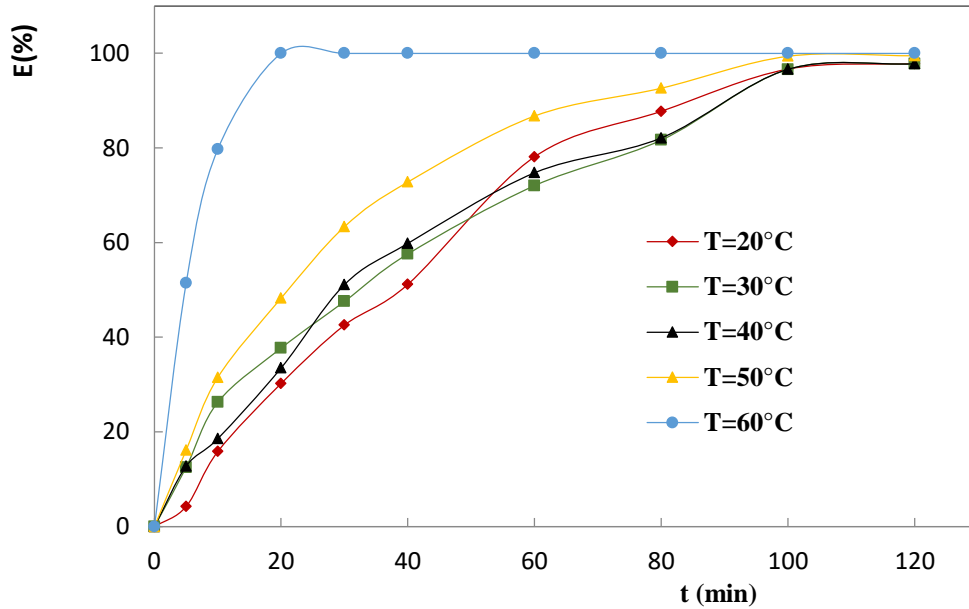


Figure V-15 : Variation du taux d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps à différentes températures. $pH_i=5,48$; $[RB]=10ppm$; $[D2EHPA]=0,3g/ml$ et une vitesse d'agitation de 200tr/min.

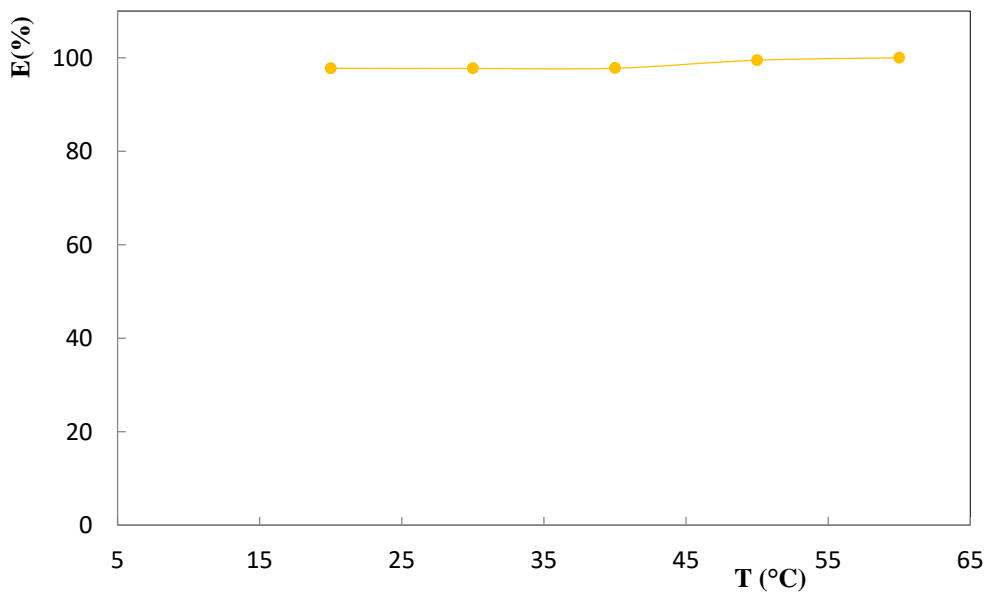


Figure V-16 : Influence de la température sur le pourcentage d'extraction de la RB. $pH_i=5,48$; $[RB]=10 ppm$, $[D2EHPA]=0,3g/ml$ et une vitesse d'agitation de 200tr/min.

En utilisant les équations décrites dans le chapitre II, les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) ont été déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite représentée dans la figure V-17 et leurs valeurs sont regroupées dans le tableau V. 2.

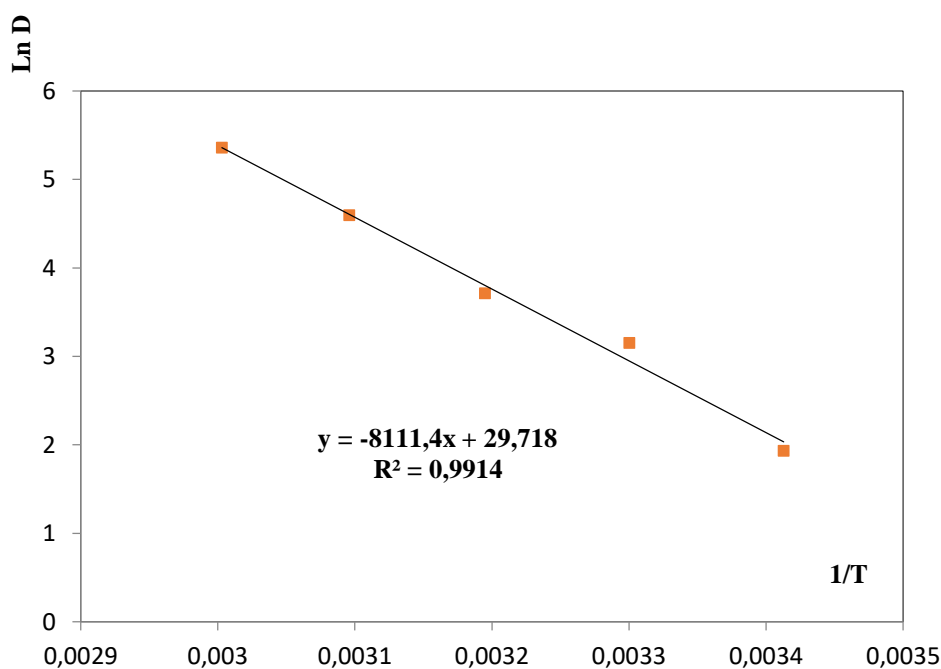


Figure V-17 : Variation du Ln D en fonction de 1/T. $\text{pH}_i = 5,48$;
[RB]= 10ppm et [D2EHPA]=0,3g/ml.

Tableau V. 2 : Les paramètres thermodynamique de la réaction d'adsorption de RB par la résine XAD4-D2EHPA.

Température (K)	293	303	313	323	333
ΔG° (kJ/mol)	-4,938	-7,408	-9,878	-12,349	-14,819
ΔH° (kJ/mol)	+67,434				
ΔS° (J/mol K)	+247,01				

L'augmentation de la température du milieu favorise l'extraction de la Rhodamine B par les résines XAD4-D2EHPA. La quantité de la RB adsorbée augmente lorsque la température augmente, ce qui suppose que l'adsorption soit endothermique. Ceci est confirmé par la valeur positive de la variation de l'enthalpie (ΔH°).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont positives alors que les valeurs de ΔG° sont négatives pour l'adsorption de RB sur la résine imprégnée indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et irréversible.

On remarque aussi, que ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution, Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile.

La valeur trouvée de la chaleur d'adsorption ($\Delta H^\circ > 40 \text{ kJ/mol}$) implique que l'adsorption de la Rhodamine B sur XAD4-D2EHPA est une adsorption spécifique, elle montre en outre que les interactions adsorbant -adsorbat sont de nature chimique.

Ces observations suggèrent que l'adsorption de la Rhodamine B par le système XAD4-D2EHPA est peut-être l'action de la chimisorption.

V. 3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de la Rhodamine B ont été étudiées pour le système XAD4-D2EHPA. La figure V-18 reporte la quantité de la Rhodamine B adsorbée (q_e) en fonction de la concentration de RB en solution à l'équilibre (C_e) à température 25°C .

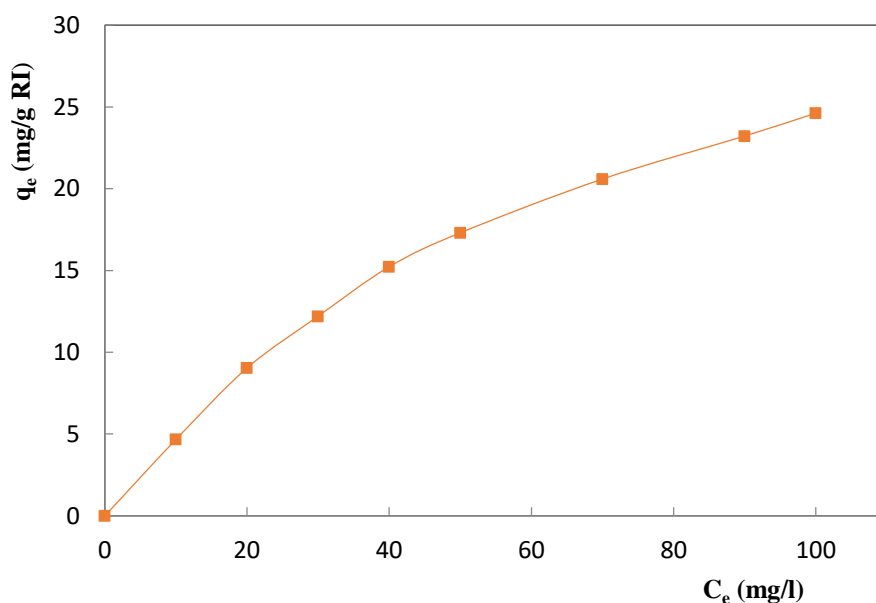


Figure V-18 : Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B sur la résine XAD4-D2EHPA.

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant sans atteindre la saturation. C'est un isotherme est de type L selon la classification de Giles et al.

V.3.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est valide pour une couverture monocouche d'adsorption de chaque molécule sur une surface complètement homogène. Selon ce modèle, une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site.

Le tracé de la transformée de Langmuir ($C_e/q_e = f(C_e)$) pour l'adsorption de la Rhodamine B (figure V-19) montre une bonne linéarité, cela confirme que cette adsorption satisfait pleinement les hypothèses de l'isotherme de Langmuir.

L'évaluation de la pente de cette droite nous permet d'avoir accès à la capacité de rétention maximale de ce colorant (q_m). Le tableau V. 3 regroupe les résultats obtenus.

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant cationique par la résine XAD4-D2EHPA obéit au modèle de Langmuir.

Tableau V. 3 : Résultats de la modélisation par isotherme de Langmuir de la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par la résine XAD4-D2EHPA.

Adsorbant	La pente	q_m (g/g RI)	R^2
XAD4-D2EHPA	0,022	45,4545	0,993

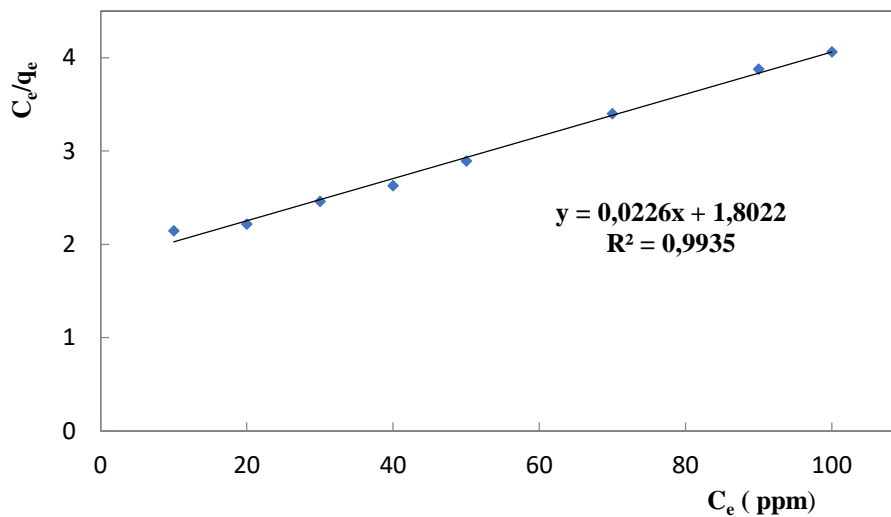


Figure V-19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

V.3.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité.

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour l'adsorption de la Rhodamine B sur la résine imprégnée est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ (Figure V-20). La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau V.4.

Tableau V. 4 : Résultats de la modélisation par isotherme de Freundlich de la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par la résine XAD4-D2EHPA

Adsorbant	$1/n$	K_F	R^2
XAD4-D2EHPA	0,703	1,040	0,980

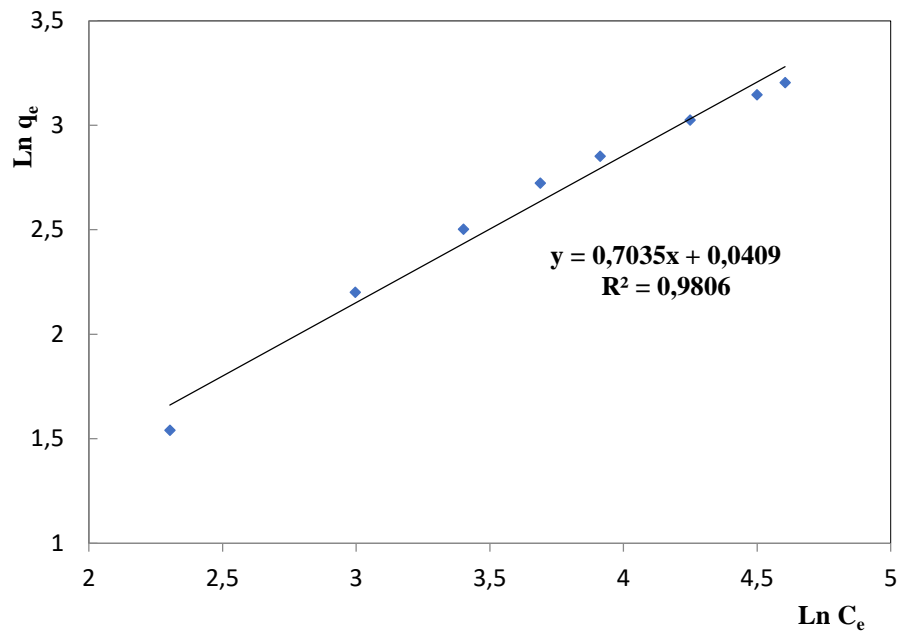


Figure V-20 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet, le coefficient de corrélation trouvé est de 0,980.

Au vu des valeurs obtenues des R^2 , il apparaît clairement que l'extraction de la Rhodamine B par la résine XAD4-D2EHPA obéit au modèle de Langmuir. Cela suggère que l'adsorption de RB sur la surface de la résine imprégnée est une adsorption monocouche.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail consiste à l'étude du procédé de l'imprégnation de la résine XAD4 par l'acide Di(2EthylHexyl) Phosphorique (D2EHPA) et l'application de la résine obtenue pour l'extraction de la Rhodamine B à partir des solutions aqueuses diluées.

Il découle de cette étude des résultats ; ceux-ci nous ont menés à tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse de la résine XAD4-D2EHPA par l'IR montre que le D2EHPA est retenu dans les cavités poreuses de cette résine par interactions de type physique.
- Une grande capacité d'adsorption de la résine XAD4 vis-à-vis du DEHPA pour une concentration en extractant $\geq 0,2$ g/ml dans la solution d'imprégnation.
- Les résultats d'imprégnation confirment la grande porosité de la résine Amberlite XAD4, sa structure macroporeuse ainsi que la performance de la méthode d'imprégnation adaptée (méthode sèche).
- L'isotherme de Freundlich appliqué à l'imprégnation de XAD-4 par le DEHPA nous montre que l'adsorption est favorable.

L'immobilisation d'un extractant (D2EHPA) sur un support polymérique macroporeux (Amberlite XAD4) produit une résine hautement efficace pour l'extraction de la Rhodamine B. Les résultats obtenus montrent que les conditions optimales d'extraction de la rhodamine b sont :

- L'étude cinétique d'extraction de RB sur la résine étudiée montre que le processus d'extraction est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 60 à 120 minutes ;
- Le pH de la solution d'extraction supérieure ou égale à 5 ;
- Un milieu aqueux et une concentration de la Rhodamine B en solution égale à 10 ppm ;
- La concentration de l'extractant dans la solution d'imprégnation supérieure ou égale à 0,1g/ml ;
- La vitesse d'agitation de solution égale à 200tr/min ;
- La température de la solution d'extraction est égale à 60°C ;
- Les isothermes d'adsorption du colorant sur la résine XAD4-D2EHPA sont décrites de manière satisfaisante par les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) obtenus indiquent la réaction d'adsorption est de nature chimique, endothermique et spontanée.

Plusieurs perspectives découlent de ce travail :

- ✓ Tester d'autres modalités de modification des résines Amberlite.
- ✓ Extrapolation des résultats obtenus à une étude de l'extraction en continue sur colonne (à lit fixe) qui permettrait un meilleur rapprochement d'une application industrielle.
- ✓ Etudier l'extraction des cations métalliques ainsi que d'autres polluants organiques tels que les pesticides et les phénols.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **B. Khalfaoui, Abd-S. H. Meniai, et R. Borja.** «Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds», J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, (1995).
- [2] **A.A. Attia, W.E. Rashwan, S.A. Khedr,** Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment, dyes and pigments», 69 (2006).
- [3] **R.M Christie,** « Colour Chemistry » the Royal Society of Chemistry, (2001).
- [4] **M. Iqbal,** Textile dyes, Ministry of Science &Technology (Applied Chemistry) (2008).
- [5] **S. ALIOUCHE,** « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux », mémoire en magister, université de Constantine, (2007).
- [6] **L. NAIDJA,** « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par absorption », mémoire en magister, université de Constantine, (2010).
- [7] **E. Z. Guivarch,** « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton " application à la minéralisation».
- [8] **F.Benamraoui,** « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», (2009).
- [9] **H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati,** « Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », Journal of water science 24, (2011).
- [10] **S. Reguardati, W. Barthe.** « Les colorants organiques utilisés en Teinturerie ». Museum National d'Histoire Naturelle (2012).
- [11] **N. Alaounia.** « Dégradation photocatalytique de polluants organique Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel » (2009).
- [12] **N. BOUKAOUS.** « Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée ». Mémoire de master Université d'ANNABA, (2014).

- [13] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), « Survey of azo colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes », (2000).
- [14] **C. BAUER, P. Jacques, A. Kalt, J. Photoche** Photobiol. A : chem. 140 (2001).
- [15] **S. Moumenine** « élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant ». Thèse de magister, Université AbouBekr Belkaid, Tlemcen (2011).
- [16] **S. Hammami**, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2008).
- [17] **Y. Bentahar**, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (2016).
- [18] **N. BARKA**, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté ». Thèse de doctorat Université Ibn zohr Agadir, N°65, (2008).
- [19] **E. R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C. E. Grant and D.J. Kowbel**, «Mutagenic activity of Rhodamine dyes and their purities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells». Cancer research, 39 (1979).
- [20] **J. Shour**, « Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and application properties. Colorant BTTG Shirley ». Society of dyers and colourists. Angleterre 1(1990).
- [21] **S. CHETIOUI**. « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse ». Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [22] **Gv. Zawlotski**. « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée ». Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée. (2004).
- [23] **D. J. Joo, W. S. Shin, J. H. Choi, S. J. Choi, M. C. Kim, M. H. Han, T. W. Ha, Y. H. Kim**, « Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer ». Dyes and Pigments, 73 (2007).
- [24] **E. ERRAIS**, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse de doctorat Université de Strasbourg, France, (2011).

- [25] **WINNACKER K., L. Küchler**, « Traité de Chimie appliquée », Tome 7 : Chimie organique, 3^{ème} partie, Editions Eyrolles, Paris 5e, (1968).
- [26] **A. ABOUZAIID**, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [27] **H. DESOILLE, J. SCHERRER, R. TRUHAUTER**, « Précis de médecine du travail ». 5^{ème} Edition Masson, (1987).
- [28] **C. BLIEFERT, R. PERRAUD**, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de Boeck, Bruxelles, (2004).
- [29] **L. HANSSER**, « Tartrazine on trial ». *Fd. Chem. Toxicol.* 22(1984).
- [30] **T. NORSETH**, « The carcinogenicity of chromium». *Environ. Health prespect*, 15, (1981).
- [31] **S.R. Shirsath, A.P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P.R. Gogate, S.H. Sonawane**, « Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study». *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013).
- [32] **S. Sahnoun**. « Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles ». Thèse de Magister, Université du Sétif (2011).
- [33] **T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, & P. Nigam**, «Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative». *Bioresource technology*, 77(2001).
- [34] **A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya**. «Coal-based botton ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution», *Colloid and interface science* 293 (2006).
- [35] **S. E. Chitour**, « Physico Chimie des Surfaces », 1ère Ed. Opu (1992).
- [36] **I. Gaballah, G. Kilbertus**, «Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks», *J. Geochemisry Exploration*. 62 (1998).
- [37] **P. ATKINS, L. JONES**, « chimie moléculaire, matière, métamorphose », université De Boeck, (1998).
- [38] **MANCEAU et AL**, (2002).

- [39] **C.M. Creang**, « procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique ». Thèse de doctorat, institut National polytechnique de Toulouse (2007).
- [40] **D. Bamba**, « Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d'ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco ». Thèse de doctorat en chimie-physique, université Paul Vermaire Metz (2007).
- [41] **P. M. Jardine, S. E. Fendorf, M. A. Mayes, I. L. Larsen, S.C. Brooks, W.B. Bailey**, « Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil». *Environmental Science and Technology*,33(1999).
- [42] **H. P. Iavackava**, « Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies ». Thèse de Doctorat, Lyon, France, (2005).
- [43] **O. BOURAS**, « Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat, Université Limoges, (2003)
- [44] **C. M. Creanga**, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique » Thèse de Doctorat, Université Toulouse, (2007).
- [45] **M. Belmouden**, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [46] **L. Boumeziren, D. Boubekour**, « adsorption des colorants par les résines fonctionnalisées ». Mémoire de master en génie chimique, université de Bejaia, (2018).
- [47] **K. Hannat, DJ. Belaid**, « Adsorption du chrome VI par les microsphères à base de polyéther sulfone modifiées par l'Aliquat _336 ». Mémoire en master génie chimique, université de Bejaia, (2017).
- [48] **O. Belaid**, « Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes ». Thèse de doctorat, Université Kadi Merbah de Ouargla, (2017).
- [49] **F. G. BENNADJI**, « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite », Thèse de Doctorat, Université de constantine (2007).
- [50] **C. T. Chiou, L. J. Peters, V. H. J. Freed**, « *Environmental Science and Technology* », (1979).
- [51] **S. W. Krickhoff, D. S Brouwn, T.A Scott**. *J. Water Research*, (1997).
- [52] **I. SALAM, T. J. BANDOZ**, « Rol of Chemistry in adsorption of phenol on activated Carbon». *Journal of colloid*, 264, (2005).

- [53] **N. BOUZIDI**, Article, « Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson », (2012).
- [54] **L. Khenniche**, « Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif à partir de marc de café », mémoire de magister en génie des procédés, université de Bejaia (2008).
- [55] **A. Reffas**. « Etude de l'adsorption de colorant organique rouge nylosan et bleu de méthylène sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café ». Thèse de doctorat, université de Constantine, (2010).
- [56] **I. Benhamed**, « Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique ». Thèse de doctorat, université de Toulouse (2015).
- [57] **C. H. Giles, D. Smith**, « A general treatment and classification of the solute adsorption ». *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974).
- [58] **A. Dabrowski, P. Podkosielnny, Z. Hubicki, M. Barczak**, « Adsorption of phenolic Compounds by activated carbon ». a critical review. *Chemosphere* 58 (2005).
- [59] **A. Dabrowski et al.** / *Chemosphere* 58 (2005).
- [60] **C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien, P. Lamblin**, « Détermination des phénols dans les effluents aqueux ». *Revue des Sciences de l'Eau*, 3 (1984).
- [61] **G. Limousin, J.P. Gudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa**, « Sorption isotherms ». à review on physical bases, modelling and measurement, *Appl. Geochem*, 22 (2007).
- [62] **J. Bourgois, B. Debray, V. Laforest**, « Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets ». *Technique de l'ingénieur G2070*, (2000).
- [63] **T. Dermal, M. Hamouma**, « Elimination de polluants par bioadsorbants par la technique d'adsorption : étude bibliographique ». Mémoire de master en chimie des matériaux ; université de Bejaia (2020).
- [64] **D.S. MADRAU**, « Caractérisation des adsorbant pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression ». Thèse de doctorat, I.N. polytechnique, loraine, (1999).
- [65] **O. Hamdaoui, E. Naffrechoux** , *Journal of Hazardous Materials* (2007) .
- [66] **A. A Attia., S. A Khedr et S. A. Elkholy**, « Adsorption of chromium ion (VI) By acid activated carbon ». *Brazilian. J. of Chemical Engineering*,27(183), (2010).

-
- [67] **W. J. Weber, P. M. Mc Ginley et L. E. Katz**, « Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport ». *Water Research*, 25(499), (1991).
- [68] **R.E. Treybal**, « Mass transfert operation », 3ème édition, McGraw – Hill Book Company, (1984).
- [69] **J. M. Zachara, CE. Cowan and C.T. Resh**, « Sorption of divalent metals on calcite ». *Geo-Chimica and osmochimica. Acta.* 55(1991).
- [70] **Y. Önal**, « Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste Apricot ». *Journal of Hazardous Materials B137* (2006).
- [71] **G. BAUDET , M. MORIO**, Rapport, « méthodes de valorisation des kaolins », (1974).
- [72] **V. Fierro et al.** *Microporous and Mesoporous Materials* (2007).
- [73] **V. Rocher**, « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique », thèse doctorat, Université de pierre et Marie Curie (2008).
- [74] **F. Meinck**, « Les eaux résiduaires industrielles » 2ème édition, Masson Paris, (1977).
- [75] **Q.H. Fan, D.D. Shoa, J. Hu, W.S. Wu, X.K. Wang**. « Comparison of Ni²⁺ sorption to bare and ACT-graft attapulgités : effect of pH, temperature and foreign ions, *Sur. Sci.* ». (2008).
- [76] **X.K. Wang, C.L. Chen, W. P. Hu, A. P. Ding, D. Xu, X. Zhou**, « Sorption of 243Am (III) to Multiwall carbon nanotubes », *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005).
- [77] **B. Lynda, G. Tassadit**, « Extraction et récupération du plomb par la silice traitée, mémoire de master en génie chimique ». Mémoire de master, Université de Bejaia.
- [78] **J. Bernard**, « Fonctionnalisation de copolymères EVB-DVB par copolymérisation et greffage du catéchol pour l'extraction en phase solide d'espèces métalliques en milieu aqueux », Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var (2008).
- [79] **L. L. Talvarides, J. H. Bae et C.K. Lee**.
- [80] **A. Warshawsky**. South african patent application, 71 (1972).
- [81] **R. R. Grinstead**. Final report by the dow chemical co. Or contact. N°14-12-808, « the water quality office of NS ». Environment Protection Administration, (1971).
- [82] **R. Kroebel et A. Meyer**. West German patent application, 162 (1971).
- [83] **B. Saha, R.J. Gill, D. G. Bailey, N. Kabay et M. Arda**, « Reactive and functional polymers », 60 (2004).
- [84] **M. Kabay, A. Demirircioglu, A. Ikinici, M. Yuksel, M Saglam, M. Streat, M. Aksay**,

Ind Eng chem, (34) 6 (1998).

- [85] **M.A. Didi, A. Elias, L. Modeleuse, A. Azouz, M attou**, Science et technologie.
- [86] **G.A Junk, J.J. Richard, MD. Grieser, D Witiak et J.L Witiak**, Chromatogr,99(1974).
- [87] **M. Rovira, L. Hurtabo, J. M. Cortia, A. M. Sastre e J. Arnaldos**, « Solvent Extraction and Ion Exchange» 16(1998).
- [88] **M. Ahmed, R. Naraynaswamy**, Sci. Total Environ, 1-3(1995).
- [89] **M. Ahmed, R. Naraynaswamy, Sensors and Actuors B, Chemicals**,81 (2002).
- [90] **B. Fairman, A. Sanz-Medel et P. Jones, J. Anal.At, Spectrom**, 10(1995).
- [91] **B.O. Wigilius, H. Boren, G. E. Calberg, A. Grimval, B. O. V. Lundgren et R. Saven,**, Chromatogr, 391(1987).
- [92] **K. Jerabek, L. Hankova, G. Strikovsky et A. Warshawsky**, « Reactive and functional polymers »,28(1996).
- [93] **M. T. Draa, T. Belaid et M. Benamor**, « Separation and purification Technology », 40 (2004).
- [94] **R. E. Louis, G. Duyckaents, J Radioan Nucl Ch**, 90 (1985).
- [95] **D. Muraviev, L. Ghantous, M. Valient**, « React Funct Polym», 38, (1998).
- [96] **R. Navarro Mendoza, T.I. Saucedo Medina, A. Vera, M. Avila Rodrigu**, « Solvent Extr Ion Exc», 18(2) (2000).
- [97] **A. Gundogdu, C. Duran, H. B. Senturk, L. Elci et M. Soylak**, « Acta Chim. Slov», 54 (2007).
- [98] **W. B. Yang, A. Li, J. Cai, G. Meng, Q. Zhang**, Chemistry, 49(2006).
- [99] **T. belaid**, « Extraction des ions métalliques par les résines Amberlite XAD modifiées. Etude et application ». Thèse de doctorat en génie des procédés ; Université A/Mira de Bejaia (2010).
- [100] **T.Aouat**, «Extraction des métaux lourds par les résines Amberlite XAD modifiées». Mémoire de magister en génie des procédés, Université A/Mira de Bejaia (2011).

- [101] **Z. Bouariche**, « Séparation et récupération du plomb à partir des solutions aqueuses par deux résines Amberlite XAD4 et XAD7 imprégnées ». Mémoire de magister en génie des procédés , Université A/Mira de Bejaia (2003).
- [102] **S. Aitali**, « Amélioration des Propriétés Extractives Des Résines Imprégnées Etude et Application ». mémoire de magister en génie des procédés ; université Farhat Abbas de Setif.
- [103] **Ruey, Shin Juang**, *Proc Nach. Sci. Conc. ROA*, 23, (1999).
- [104] **S. James. Fritz**, « Analytical solid - phase extraction » , (1999).
- [105] **M. Touati**, « Etude de la sélectivité d'extraction du couple Ni (II) et Co (II) par l'acide caprique et l'acide D2EHPA dans le chloroforme en présence de l'agent synergique le MIBK ». Mémoire de master en génie des procédés ; université de Biskra (2013).
- [106] **P. Chevallier**, « Collection sciences de l'environnement». Québec. Télé- universite, (1995).
- [107] **J. A Marinsky, Y. Marcus**, « Ion Exch and Solv extraction », New York, 13 (1997).
- [108] **K. Yoshizuka, Y. Sakomoto, Y. Baba, K. Ionne**, *Hydrometallurgy*, 23 (1990).
- [109] **R. Wittig**, Acad. Press, March 3eme Edition, (1979).
- [110] **P. Hurst, A. Hay, N. Dudley**, *Pesticide Handbook*. Ed. (1991).
- [111] **J. D. Morrison, R. E. Burnett, A. M. Aguiar, C. J. Morrow, C. Philipps**, *J. Am. Chem. Soc.* 93, (1971).
- [112] **J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns, E. De Clerq**
- [113] **E. Paatero, J. Sjoblom**, *Hydrometallurgy*, 25 (1990).
- [114] **A. Elias, L. Rodeleuser, A. Azzouz, M attou**, *Hydrometallurgy*, 40 (1996).
- [115] **E. Merck**, « Méthodes d'analyses complexométriques par les Triplex ».
- [116] «SYNTHESE DE 1000 tonnes de nickel haut pureté ». Projet industrielle,(2006).
- [117] **A E. Chettir**, « Effet de la force ionique sur l'extraction liquide liquide du Nickel par D2EHPA».
- [118] **N. Kabay, M. Dimircioglu, H. Ekithat, Y.Mehmet Saglam et M.Steat**, «React. Funct.Polym», Vol.38 , (1998).

- [119] **M. Rovira, L. Hurtado ; J.L. Cortina, J. Arnaldos et A. M. Sastre**, « Solvent Extr. Ion Exch », 38 (1998).
- [120] **K. Takeshita, K. Watanabe, Y. Nakano et M. Watanabe**, « Hydrometallurgy », 70 (2003).
- [121] **K. Yoshizuka, Y. Sakamoto, Y. Baba et R. Kalir**, « Hydrometallurgy », 11 (1983).
- [122] **Y. Guan, X. Y. Wu**, « Ion Exchange and absorption », 6 (1990).
- [123] **H. Hommel et A.P. Legrand**, « React. Polym », 1 (1983).
- [124] **I. Villaescusa, V. Salvado, J. de Pablo, M. Valiente et M. Aguilar**.
- [125] **M. Rovira, J. L. Cortina, J. Arnaldos et A. M. Sastre**, « Solvent Extr. Ion » 17 (1999).
- [126] **S. Khirani**, « Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation », Thèse de doctorat, University of Technology Sydney (2007).
- [127] **P. Mourier, G. Cote et D. Bauer**. « Analisis », 10 (1982).
- [128] **N. Kabay, O. Solak, M. Arda, U. Topal, M. Yuksel , A. Trochimczuk , M. treat**, « React & Funct Polym », 64 (2005).
- [129] **Narin, M. Tuzen, M. Soylak**, « Talanta », 63 (2004).
- [130] **A. Faure**, « Structure et dynamique des phases organisées de di-(2-éthylhexyl) phosphate de sodium ». Thèse doctorat en sciences, Université de Nancy I, France, (1987).
- [131] **L. Rodehuser, P. R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J. Delpuech**, « Solvent Extr Ion Exc », 10(1992).
- [132] **T. Tanaka, K. Tsuzuki**, « Chemical organic matter in secondary treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and TiO₂ catalyst ». Water Science and Technology, 43(2001).
- [133] **J L. Cortina et N. Miraller, M. Aguilar et A. Sastre**, « Solvent Extraction and Ion Exchange », 21(1993).
- [134] **J. L. Cortina et N. Miraller**, « Reactive and Functional Polymers », 15(1997).

- [135] **M. Hesse, H. Meier et B. Zeeh**, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ». Ed. Masson (1997).

Résumé :

La pollution des eaux, en particulier les eaux de surfaces, due au développement des industries du textile est devenue un problème majeur pour l'environnement. Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux polluées sont utilisées pour les décontaminés. Parmi ces techniques, l'adsorption sur les résines imprégnées. Cette technique a montré de grandes capacités de dépollution des eaux industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains colorants.

Notre présent travail a pour objectif principal l'étude de l'adsorption de colorant Rhodamine B en solution aqueuse par la résine imprégnée de D2EHPA. Des études cinétiques ont été réalisées pour estimer la capacité de la rétention de ce colorant et les résultats expérimentaux obtenus montrent que les résines imprégnées sont de bons adsorbant qui présentent des caractéristiques d'adsorption favorables à l'élimination de ces colorants textiles de synthèse.

Mot clé : colorant de textile, Rhodamine B, résine imprégnée, D2EHPA, adsorption, cinétique.

Abstract:

Water pollution, especially surface water, due to the development of textile industries has become a major problem for the environment. Several methods and techniques for treating this pollutes water are used for decontaminated. Among these techniques, adsorption on the impregnated resins. This technique has shown great decontamination capacities of industrial water. It is also very simple and efficient for the elimination of certain dye.

The main objective of our present work is to study the adsorption of Rhodamine B dye in aqueous solution by the resin impregnated with D2EHPA. Kinetic studies were carried out to estimate the retention capacity of this dye and the experimental results obtained show that the impregnated resins are good adsorbent characteristics of these synthetic textiles dye.

Key words: textile dye, Rhodamine B, impregnated resins, D2EHPA, adsorption, kinetic.