

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Université ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA -



Faculté de Technologie  
Département de Génie Des Procédés

## Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
Master

Domaine : Science et Technologie    Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des Procédés des matériaux

Présenté par  
M<sup>elle</sup> GALLOUL Sarra  
M<sup>elle</sup> YAHIAOUI Ibtissem

Thème

**Extraction du Bleu de méthylène par la résine imprégnée  
XAD4-D2EHPA et modélisation par la méthodologie des  
plans d'expérience**

Soutenu le : 25/06/2023

Mr H. TIGHZERT  
Mme T. BELAID  
Mme A. HACHEMAOUI

MCA/ Université de Bejaia  
MCA/ Université de Bejaia  
MCA/ Université de Bejaia

Devant le jury :

président  
Examinatrice  
Promotrice

*Année Universitaire 2022/2023*

# *Remerciements*

*On remercie DIEU le tout puissant, de nous avoir donné la Santé et la volonté et surtout le courage pour d'entamer et terminer ce mémoire.*

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

*En préambule, on souhaite adresser ici tous nos remerciements aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université A/MIRA de Bejaia.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Mme **Hattou Aziza**, Pour les efforts fournis pour mener à bien ce 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 Mme **Belaïd Taous**, d'avoir accepté d'orienter et aider à bien mener notre travail.*

*Grand merci aux membres du laboratoire de bloc 11 labo 8 pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

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

*Enfin nous tenons à remercier les plus distingués vont à l'égard de tous nos enseignants.*

*Ibtissem & Sarra*

## *Dédicaces*

*En ce moment chaleureux de ma vie, je tiens à remercier tout d'abord le bon Dieu le tout*

*Puissant qui m'a procuré du courage et de la volonté pour réaliser ce modeste travail*

*Que je dédie :*

*À mes parents merci pour votre aide, merci pour votre patience, merci de m'avoir soutenu*

*Tout au long de ma vie, durant mon cursus scolaire et universitaire,*

*Et d'avoir toujours été fière de moi*

*À ma seule et unique sœur Lyna à qui je souhaite beaucoup de Succès et de réussite*

*À mes frère Khaled et Brahim*

*À toute la famille GALLOUL*

*À mes chers grands parents*

*À tous mes amis et proches surtout ma meilleure Melissa, Yamina, Wezna, Rima.*

*À ma binôme Ibtissem avec qui J'ai partagé tous ces moments.*



*Sarra*

# Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers parents, que Dieu les protège et les garde pour moi,

Pour tout leur sacrifice, leur amour,

Leurs prières tout au long de mes études.

Merci sans vous je ne serai rien, vous faites à ma fierté et ma force de vivre.

A mes frères et sœurs, mon adorable frère ANIS qui m'a donné l'encouragement pour faire la réalisation de ce travail

A toute ma famille YAHIAOUI,

A ma chère binôme Sarra,

A tous mes amis,

A tous ceux que j'aime,

Je vous remercie infiniment.



*Ibtissem*

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les colorants</b>	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Historique .....	3
I.3 Définition .....	4
I.4 Procédés de traitement des colorants.....	4
I.5 Classification des colorants.....	5
I.5.1 Classification chimique.....	6
I.5.2 Classification tinctoriale .....	10
I.6 Utilisations des colorants.....	13
I.7 Toxicité des colorants.....	14
I.7.1 Toxicité sur la santé humaine.....	14
I.7.2 Toxicité des milieux aquatiques .....	14
<b>Chapitre II : L'adsorption et les résines imprégnées</b>	
II.1 Historique .....	16
II.2 Définition .....	16
II.3 Types d'adsorption .....	17
II.3.1 Adsorption physique (physisorption) .....	17
II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption) .....	17
II.4 Mécanisme d'adsorption .....	18
II.5 Facteurs influant sur l'adsorption .....	19
II.5.1 Paramètres liés à l'adsorbant .....	19
II.5.2 Paramètres liés à l'adsorbat.....	20
II.5.3 Paramètres liés à l'environnement.....	20
II.5.3.1 Effet de Ph.....	20
II.5.3.2 Effet de la température .....	20
II.5.3.3 Le temps de contact adsorbat-adsorbant .....	20
II.5.3.4 La vitesse d'agitation.....	21
II.6 Isotherme d'adsorption .....	21
II.6.1 Classification des isothermes .....	21
II.6.1.1 Isotherme de type « C » .....	21
II.6.1.2 Isotherme de type « L » .....	22
II.6.1.3 Isotherme de type « H » .....	22
II.6.1.4 Isotherme de type « S » .....	22
II.6.2 Modèles isothermes.....	23
II.6.2.1 Modelé de Freundlich .....	23
II.6.2.2 Isotherme de Langmuir.....	24
II.7 Cinétique d'adsorption .....	25
II.7.1 Modèle de pseudo- premier ordre.....	25
II.7.2 Modèle de pseudo- seconde ordre .....	26
II.7.3 Modèle de la diffusion intra particulaire .....	26
II.8 Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption .....	27
II.8.1 Coefficient de distribution .....	27
II.9 Différents types d'adsorbants .....	28
II.9.1 Charbons actifs.....	28
II.9.2 Gel de silice.....	29
II.9.3 Zéolithes.....	29

II.9.4 Argiles .....	29
II.9.5 Les résine .....	29
II.10. Les résines Imprégnées.....	29
II.10.1. Généralité sur les résines imprégnées.....	29
II.10.2. Les caractéristiques des résines imprégnées et l'extractant.....	31
II.10.3. Le rôle des diluants.....	32
II.10.4. Types et procédures d'imprégnation.....	32
II.10.4.1. Types des résines imprégnées.....	32
II.10.4.2. Méthode d'imprégnation des résines.....	33
II.10.4.3. Mécanisme d'imprégnation.....	34

### **Chapitre III : Les plans d'expérience**

III.1. Généralités .....	35
III.2 Terminologie.....	35
III.3 Types des plans d'expériences.....	38
III.4. Modélisation par les plans factoriels complets à deux niveaux.....	38
III.4.1. Calcul des coefficients du modèle.....	39
III.4.2. Test de signification des coefficients (test de Student) .....	39
III.4.3. Validation du modèle (test de FICHER) .....	41
III.4.4. Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple) .....	42
III.5. Modélisation et Optimisation par la méthodologie des surfaces de réponse (MRS) .....	42
III.5.1. Plans composites centrés.....	42
III.5.2. Le modèle de Box-Behnken.....	44

### **Chapitre IV : Procédure expérimentale et Méthodes d'analyses**

IV.1 Produits utilisés .....	46
IV.1.1 Les résine Amberlite XAD4 .....	46
IV.1.2 Les acides et les bases minéraux .....	46
IV.1.3 Les solvants.....	47
IV.1.4 Complexant organique.....	47
IV.1.5 Le colorant.....	48
IV.2 Préparation de la résine AMBERLITE XAD4 .....	50
IV.2.1 Lavage de la résine .....	50
IV.2.2 Procédure d'imprégnation .....	51
IV.2.3 Quantification du taux d'imprégnation des résines.....	51
IV.3 Extraction du colorant .....	52
IV.3.1 Détermination du taux d'élimination des colorants (%E) .....	53
IV.3.2 Calcul de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) .....	53
IV.4. Modélisation du processus d'élimination du BM par le plan d'expérience Box- Behnken .....	53
IV.5. Appareillages analytiques.....	54
IV.4.1 pH-mètres.....	54
IV.4.2 Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible .....	54
IV.4.3 Spectroscopie infrarouge .....	55

### **Chapitre V : Résultats Expérimentaux et Discussions**

V. 1 Étude du phénomène d'imprégnation de la résine Amberlite XAD4 .....	57
V.1.1 Cinétique d'imprégnation .....	57
V.1. 2. Isotherme d'adsorption .....	58
V. 1. 2. 1. Isotherme de Langmuir .....	58
V. 1. 2. 2. Isotherme de Freundlich .....	59
V. 1. 3. Caractérisation de la résine XAD4 imprégnée par D2EHPA par infrarouge .....	60
V. 1. 3. 1. Spectre de la résine XAD4 vierge.....	60
V. 1. 3. 2. Spectre du l'extractant D2EHPA .....	61
V. 1. 3. 3. Spectre de La résine XAD4-D2EHPA .....	62

V. 2. Etude de l'extraction .....	63
V. 2. 1. Effet du temps d'agitation (Cinétique d'extraction du bleu de méthylène) .....	63
V. 2. 2. Effet du pH de la solution.....	64
V. 2. 3. Effet de la masse de la résine imprégnée.....	66
V. 2. 4. Effet de la concentration de l'extractant.....	66
V. 2. 5. Effet de la concentration initiale de colorant.....	68
V.2.6. Effet de la vitesse d'agitation.....	70
V. 2. 7. Effet de la température .....	72
V. 3. Isotherme d'adsorption.....	73
V.3.1. Isotherme de Langmuir.....	74
V.3.2. Isotherme de Freundlich.....	75
V.4. Analyse des résultats du plan Box-Benhken.....	77
V.4.1. Validation du model.....	78
V.4.2. Modèle mathématique.....	82
V.4.3. Courbe surface de réponse.....	82
V.4.4 Paramètres optimaux.....	83
Conclusion générale .....	84

# Liste des figures

## Chapitre I : Généralités sur Les colorants

- Figure I-1** : Domaine d'absorption de la lumière visible.
- Figure I-2** : Structure moléculaire D'un colorant azoïque.
- Figure I-3** : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.
- Figure I-4** : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.
- Figure I-5** : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.
- Figure I-6** : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.
- Figure I-7** : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.
- Figure I-8** : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.
- Figure I.9**: Structure moléculaire d'un colorant réactif.
- Figure I-10**: Structure moléculaire d'un colorant direct.
- Figure I.11**: Structure moléculaire d'un colorant dispersé.
- Figure I-12**: Structure moléculaire d'un colorant acide.
- Figure I-13** : Structure moléculaire d'un colorant basique.
- Figure I-14** : Structure moléculaire d'un colorant à mordant.
- Figure I-15** : Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

## Chapitre II : L'adsorption et les résines imprégnées

- Figure II-1** : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.
- Figure II-2** : Adsorption physique et chimique.
- Figure II-3** : Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux.
- Figure II-4** : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption.
- Figure II-5** : Description des procédures de préparation des résines imprégnées.

## Chapitre III : Les plans d'expérience

- Figure III-1** : Domaine de variation du facteur.
- Figure III-2** : Effet d'un facteur.
- Figure III-3** : Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^3$ .
- Figure III-4** : Le plan composite centré pour trois facteurs.
- Figure III-5** : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

## Chapitre VI : Etude Expérimental

**Figure IV-1** : Structure moléculaire du D2EHPA.

**Figure IV-2** : structure d'un colorant : le bleu de méthylène. (Khelifi et al., 2016).

**Figure IV-3** : spectre d'adsorption de bleu de méthylène dans le domaine du visible.

**Figure IV-4** : courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

**Figure IV-5** : Lavage et filtration de la résine.

**Figure IV-6** : Dispositif d'agitation mécanique.

**Figure I-7** : Spectrophotomètre Thermo.

**Figure IV-8** : Spectrophotomètre IR.

## Chapitre V : Résultats Expérimentaux et Discussions

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

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

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

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

**Figure V-5** : Spectre infrarouge du l'extractant D2EHPA.

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

**Figure V-7** : Variation du taux d'extraction de bleu de méthylène en fonction de temps.

**Figure V-8** : Effet du pH initial sur le rendement de rétention de bleu de méthylène par le système XAD4-D2EHPA.

**Figure V- 9** : Variation du taux d'extraction de BM en fonction du temps à différentes masse de la résine XAD4-D2EHPA.

**Figure V-10** : Variation du taux d'extraction de BM en fonction du temps à différentes concentrations de D2EHPA

**Figure V-11** : Variation du rendement d'extraction du BM en fonction de la concentration du D2EHPA dans la solution d'imprégnation.

**Figure V-12** : Variation du taux d'extraction de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes concentrations de BM.

**Figure V-13** : Variation du taux d'extraction de bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale de la solution.

**Figure V-14 :** Variation du taux d'extraction de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.

**Figure V-15 :** Influence de la vitesse d'agitation sur le pourcentage d'extraction de la BM.

**Figure V-16 :** Influence de la température sur le pourcentage d'extraction de bleu de méthylène.

**Figure V-17 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la résine XAD4-D2EHPA.

**Figure V-18 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

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

**Figure V.20 :** Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales.

**Figure V.21:** Diagramme de Pareto des effets normalisés.

**Figure V.22:** Surface de réponse pour les différentes interactions sur le rendement d'extraction.

## Liste des tableaux

**Tableau II.1 :** Critères distincts entre adsorption physique et chimique.

**Tableau II.2 :** Propriétés physiques de quelques résines Amberlite.

**Tableau IV.1:** Caractéristiques de la résine Amberlite XAD4.

**Tableau IV.2:** Les différents acide et bases minéraux utilisés.

**Tableau IV.3:** Les caractéristiques De bleu de méthylène.

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

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

**Tableau V. 4 :** Résultats de la modélisation par isotherme de Freundlich de la cinétique

D'adsorption de bleu de méthylène par la résine XAD4-D2EHPA.

## Liste des abréviations

$C_0$  : Concentration initiale (mg/L).

D2EHPA : acide di (2-ethyl hexyl) phosphorique.

E (%) : Rendement ou l'efficacité d'extraction.

HR : Extractant acide.

[HR] : Concentration de l'extractant.

[HR]<sub>rés</sub> : Concentration de l'extractant dans la résine.

IR : Infra rouge.

$K_1$  : Constante de vitesse du modèle de 1er ordre ( $min^{-1}$ ).

$K_2$  : Constante de vitesse du modèle de 2ème ordre ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ ).

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

$K_d$  : coefficient de distribution (L.kg<sup>-1</sup>).

$k_p$  : coefficient de partage (L.kg<sup>-1</sup>).

$K_f$  et  $n$  : Constante de Freundlich.

$K_L$  : Constante de Langmuir (L/g).

$m$  : Masse d'adsorbant (g).

$M$  : Masse molaire (g/mol).

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

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).

$q_t$  : Quantité d'adsorbat fixé à l'instant  $t$  (mg/g).

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.k^{-1}$ ).

$R^2$  : Coefficient de corrélation.

BM : Bleu de méthylène.

RV : Résine vierge.

$T$  : Température (°C ou K).

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

$\Delta G^\circ$  : Variation de l'enthalpie libre standard ( $J. mol^{-1}$ )

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie standard

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie standar( $Jmol^{-1}. k^{-1}$ ).

$\varepsilon$  : Coefficient d'absorption (L/mol.cm).

BB : Box-Behnken

---

# **Introduction générale**

---

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industrie tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries.

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. En effet, 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 une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. La contamination des ressources en eau est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants.

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.

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption d'un colorant polluant fréquemment présent dans les effluents industriels, le bleu de méthylène, sur une résine Amberlite XAD4 imprégnée par un extractant organophosphorique le D2EHPA. Ensuite nous avons essayé de modéliser le processus d'extraction du bleu de méthylène à partir d'un milieu aqueux par la méthodologie de surface de réponse(MSR), par le plan d'expérience Box-Behnken.

Notre manuscrit est subdivisé en cinq chapitres : le premier est une synthèse bibliographique sur les colorants, leurs impacts environnementaux et leurs traitements. Le second chapitre porte sur la présentation du phénomène d'adsorption et les résines imprégnées (types d'isothermes d'adsorption, modèle appliqués, l'aspect cinétique et thermodynamique de l'adsorption et généralités sur les résines imprégnées). Le troisième chapitre porte sur la présentation de la méthodologie des plans d'expérience. Le quatrième et cinquième chapitre constitue la partie expérimentale qui résumera le matériel et méthodes expérimentales utilisés lors de la réalisation pratique de cette étude ainsi que la présentation des résultats obtenus et leurs discussions. Enfin nous terminerons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus. [1-2]

---

# 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 nos vies 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 à 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 que 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 chimique organique rencontré dans pratiquement toutes les lignes de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700000 tonne/an, dont 140000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [7].

### I.3 Définition

Un colorant est une substance qui est utilisée pour donner de la couleur à un objet ou à une surface. Les colorants peuvent être naturels ou synthétiques et sont utilisés dans une variété d'application, notamment dans les textiles, les aliments et les cosmétiques [8]. Les colorants sont souvent choisis en fonction de leur stabilité, de leur intensité de couleur et de leur compatibilité avec le matériau à colorer.

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée. Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées contiennent des composés qui contribuent hautement à leur intensité appelée : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques, ceux qui confèrent aux colorants, une structure assez complexe. Ces chromophores possèdent souvent des auxchromes tels que : OH, NH<sub>2</sub> et les halogènes. Ils contribuent ainsi à l'augmentation de l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [9].

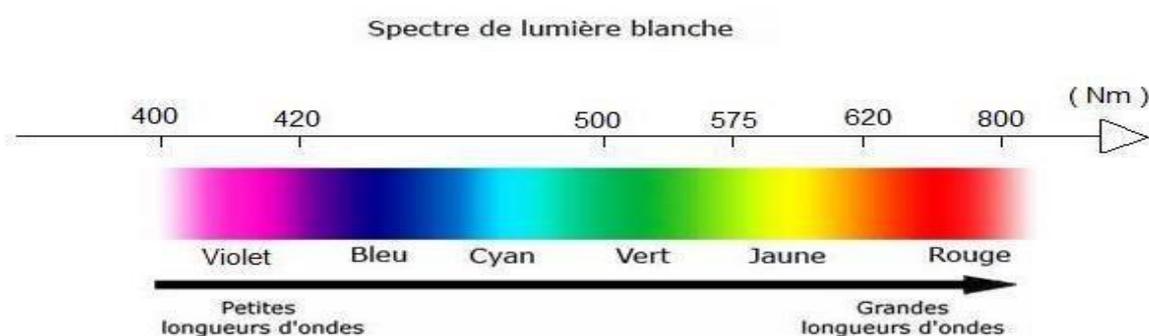


Figure I.1 : Domaine d'absorption de la lumière visible.

### I.4 Procédés de traitement des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents

polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois catégories :

**a-Traitement Physique:** qui comprend :

- Les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- L'adsorption.
- L'osmose inverse, filtration.
- L'incinération.

**b-Traitement Chimique :** qui incluse l'utilisation de :

- L'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- La réduction par (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- La méthode complexe métrique.
- L'échange d'ions.

**c-Biologique :** et qui comporte :

- Le traitement aérobie.
- Le traitement anaérobie [10].

## I.5 Classification des colorants

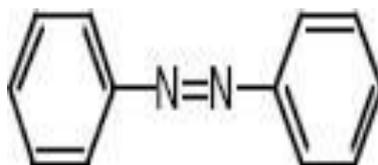
Généralement il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir....)

### I.5.1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

#### ❖ Colorants azoïques

Les colorants azoïques (**figure I.2**) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants [11].



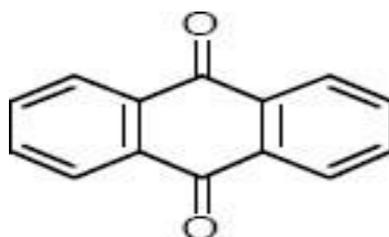
**Figure I.2** : Structure moléculaire d'un colorant azoïque [12].

#### ❖ Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinoniques (**figure I.3**) est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.

Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques, et trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques,

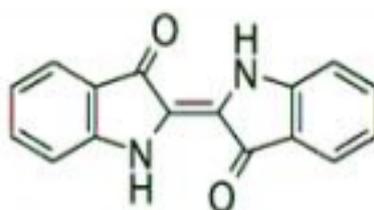
la plupart du temps ils représentent les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [13].



**Figure I.3:** Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [14].

#### ❖ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure I.4) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements 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 médicales [14].

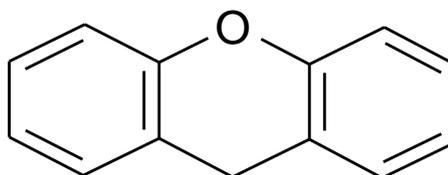


**Figure I.4 :** Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [14].

#### ❖ Les colorants Xanthènes

Les xanthènes (**figure I.4**) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des

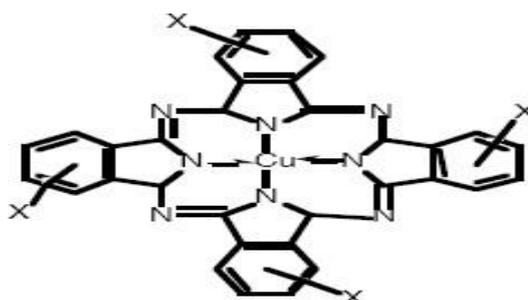
rivières souterraines, des flux de rejets, etc.... [15]. Ils sont aussi utilisés comme agents de traçage dans des produits tels que les cosmétiques, drogues, encres, textiles, cuir, etc.... [16].



**Figure I.5** : Structure moléculaire d'un colorant xanthène [17].

#### ❖ Les colorants phtalocyanines

Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...),. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres [15]. Le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable.

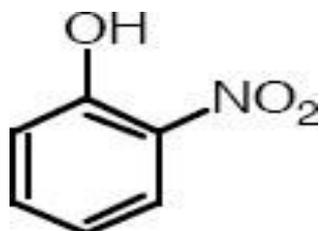


**Figure I.6** : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

#### ❖ Les colorants nitrés et nitrosés

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 caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [17]. Ces composés nitrés sont à la

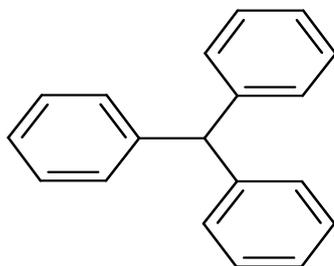
base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun.



**Figure I.7 :** Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [17].

#### ❖ Les colorants triphénylméthane

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Ce sont des dérivés du méthane pour qui les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote. On les retrouve dans le domaine industriel et médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [12].



**Figure I.8 :** Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane [12].

### I.5.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines 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 la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il ya différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [17].

### ❖ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes 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.

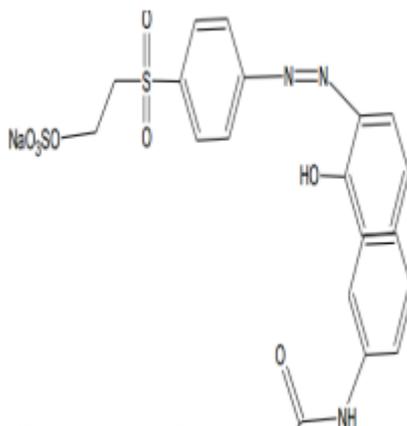


Figure I.9: Structure moléculaire d'un colorant réactif.

### ❖ Les colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leurs molécules.

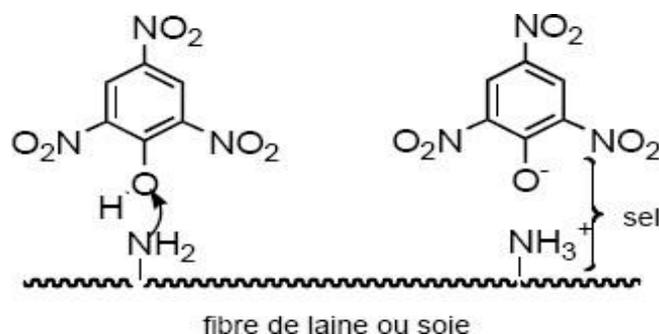
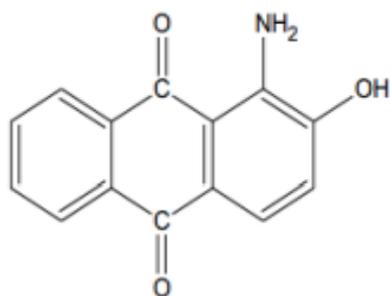


Figure I.10 : Structure moléculaire d'un colorant direct



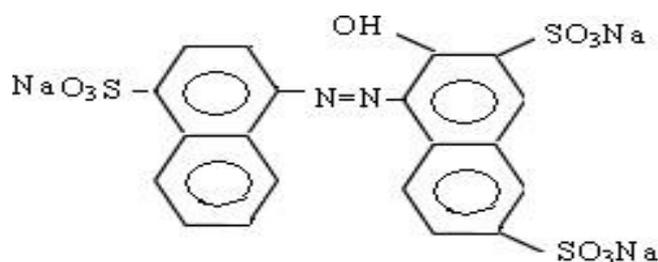
**Figure I.11:** Structure moléculaire d'un colorant dispersé.

#### ❖ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.

#### ❖ Les colorants acides ou anioniques

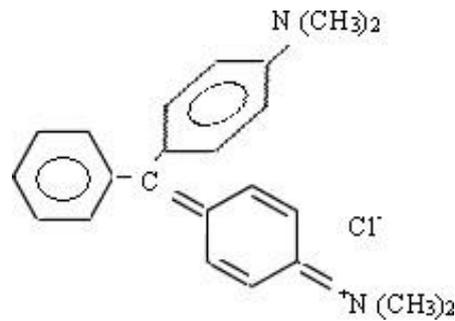
Très solubles dans l'eau grâce à la présence d'un ou de plusieurs groupes sulfoniques ou carboxylique dans la molécule du colorant. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles. Certains colorants acides ont été sélectionnés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamide et de polyacrylonitrile, ce qui permet d'obtenir des coloris très vifs et souvent solide à la lumière. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides. 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.



**Figure I.12:** Structure moléculaire d'un colorant acide.

### ❖ Les colorants basiques ou cationiques

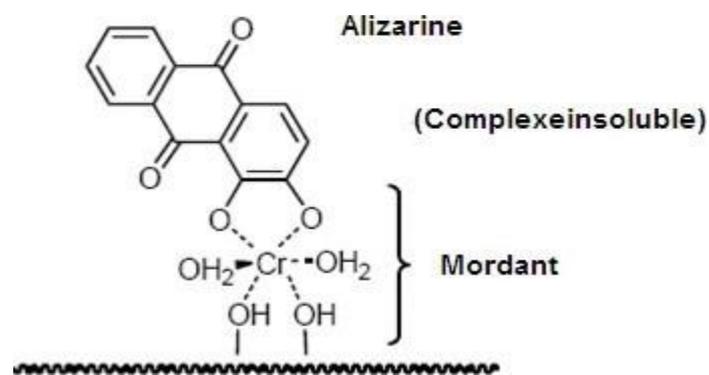
C'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.



**Figure I.13:** Structure moléculaire d'un colorant basique

### ❖ Les colorants à mordants

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement consiste à opérer, en présence d'un hydroxyde métallique de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr, Cu) qui joue le rôle d'agent intermédiaire, à établir une liaison entre la fibre textile et le colorant.



**Figure I.14 :** Structure moléculaire d'un colorant à mordant.

### ❖ Les colorants de cuve

Ils sont surtout employés pour la teinture des fibres cellulosiques ainsi que pour celles des polyamides. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques.

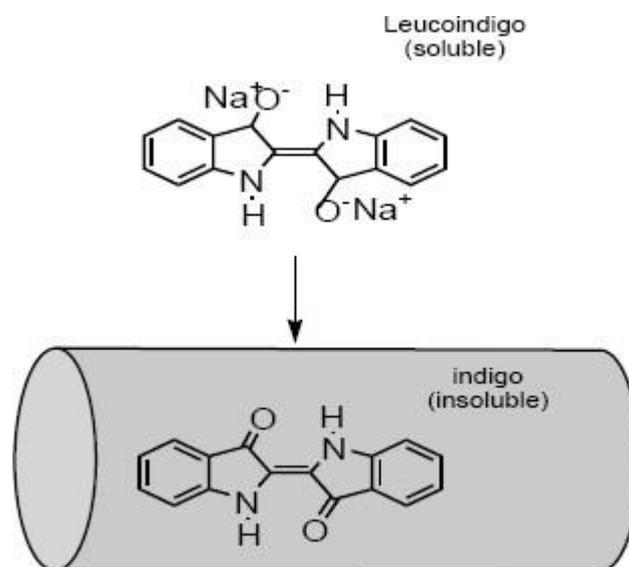


Figure I.15: Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

### I.6 Utilisations des colorants

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie, ...

#### a) Dans l'industrie

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'industrie des matières plastiques.
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

**b) Dans la chimie**

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

**c) En biologie**

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

**I.7 Toxicité des colorants**

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

**I.7.1 Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme.

**I.7.2 Toxicité des milieux aquatiques**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à

leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

---

## **Chapitre II : L'adsorption et résine imprégnée**

---

## 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 du 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 20ème 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 [18,19]. 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 [20].

## II.2 Définition :

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 [21].

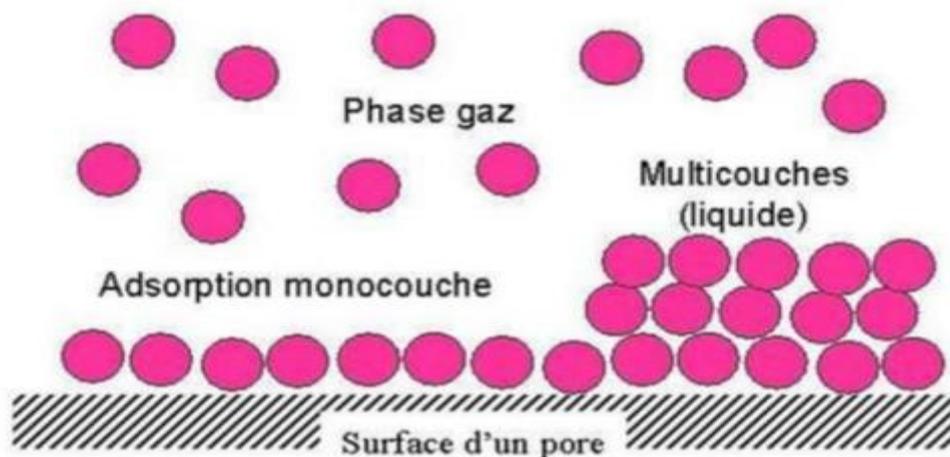


Figure II-1 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.

### II.3 Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption).

#### II.3.1 Adsorption physique (physisorption)

Physisorption est un phénomène réversible [22], rapide et exothermique, due à l'existence des forces d'attraction intermoléculaire entre les solides et les substances adsorbé d'origine électrostatique de type de Van Der Waals. La chaleur d'adsorption mise 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.

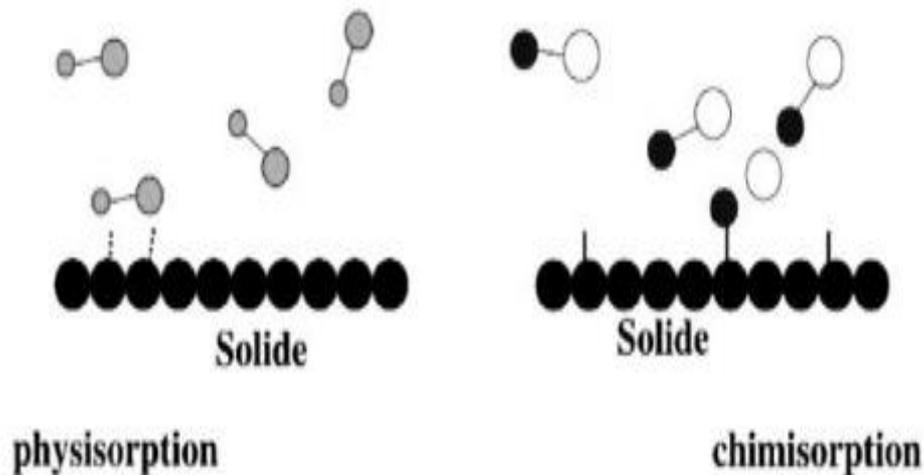
#### II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption)

Chimisorption est un phénomène irréversible rapide, résulte d'une réaction chimique, les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de types ionique, covalent, ou intermédiaire, ces liaisons sont fortement énergétique supérieure à 50 KJ/mol.

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 multimoléculaire. La chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800 kJ/mol [23,24].

Le temps de rétention dans ce type d'adsorption est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches sont retenues physisorption, dans le cas où elles existent [25,26].

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



**Figure II.2:** Adsorption physique et chimique.

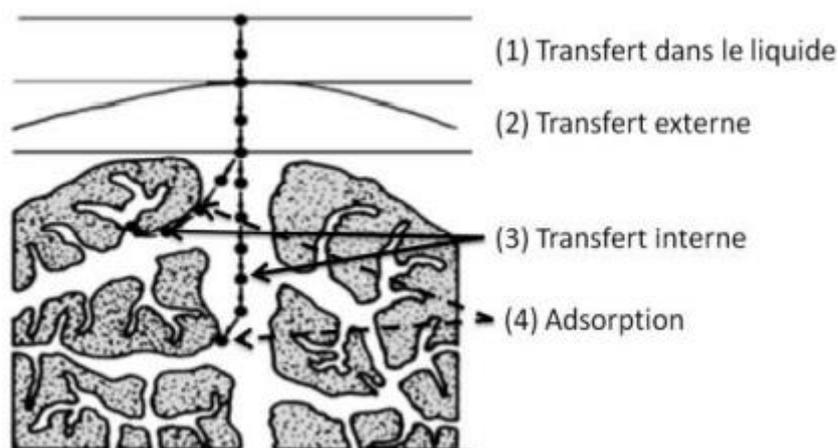
**Tableau II.1 :** Critères distincts entre adsorption physique et chimique [27].

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 conservée	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, donc le processus d'adsorption peut être décomposé en quatre étapes [28] :

- La première étape est la diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbat.
- Une deuxième étape est la diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de grains).
- Ensuite, transfert intra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Enfin, l'étape finale c'est la réaction d'adsorption ou contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



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

## II.5 Facteurs influant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

### 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 [29,30], 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 [31].

### 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 [29].

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 " [32].

### 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 Effet de pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont au minimum [33].

#### II.5.3.2 Effet de la température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature, qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh [34] pour des adsorbants variés et des colorants divers.

#### 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 [35].

### 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 augment avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

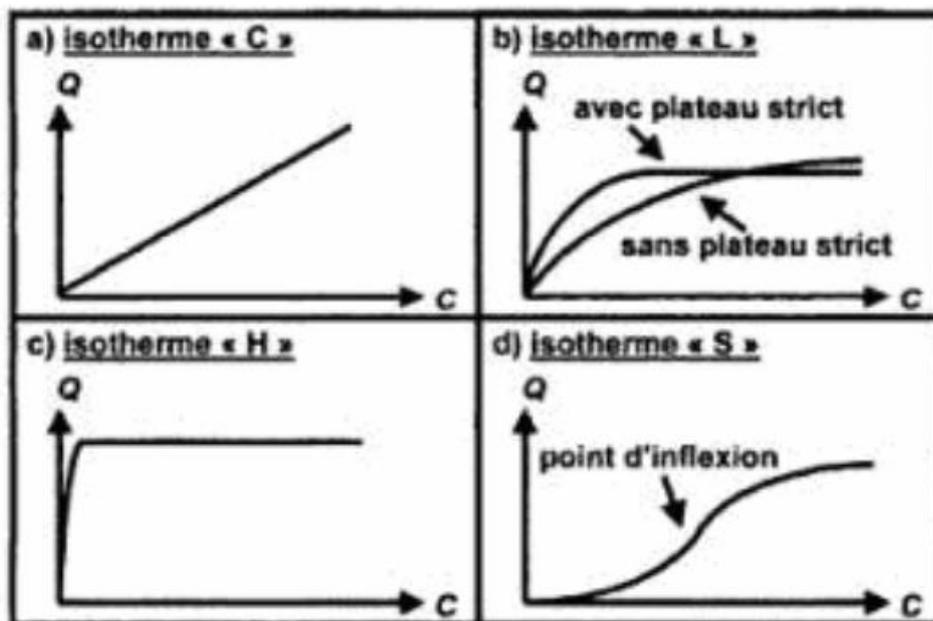
## II.6 Isotherme d'adsorption :

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

### II.6.1 Classification des isothermes :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes ont été classées en quatre types : type-C, type-L, type-H et type-S (**Figure II.5**).

Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.



**Figure II.4** : Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et al [36].

#### II.6.1.1 Isotherme de type «C» :

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le

rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partage » :  $K_d$  ou  $k_p$  ( $L.kg^{-1}$ ).

L'isotherme «C» est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour de faibles concentrations, comme celles généralement observées lors de la pollution des eaux naturelles et des sols).

Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide.

#### **II.6.1.2 Isotherme de type « L » :**

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive de l'adsorbant [37]. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation).

#### **II.6.1.3 Isotherme de type « H » :**

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [38].

#### **II.6.1.4 Isotherme de type « S » :**

Enfin, l'isotherme de type-S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les

autres molécules du même composé ont davantage d'affinité. [39] Ce phénomène d'adsorption par coopération, est également observé pour les surfactants. [40,41] La présence d'un ligand soluble peut également conduire à ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux. En effet, à faible concentration, l'adsorption est limitée par la complexation en solution avec le ligand. Mais quand la concentration en métal dépasse celle du ligand, alors le métal est adsorbé sur la surface solide.

### II.6.2 Modèles isothermes :

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Une bonne compréhension et interprétation des isothermes d'adsorption est essentielle pour l'amélioration globale des voies du mécanisme d'adsorption et la conception efficace du système d'adsorption.

Récemment, l'analyse de régression linéaire a été l'un des outils les plus utilisés pour définir les modèles d'adsorption les mieux adaptés, car elle permet de quantifier la distribution des adsorbats, d'analyser le système d'adsorption et de vérifier la cohérence des hypothèses théoriques du modèle d'isotherme d'adsorption. Les deux modèles empiriques les plus sollicités sont le modèle de Freundlich et celui de Langmuir car ils donnent dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

#### II.6.2.1 Modélé 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 [42].

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

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

Avec,

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

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

La constante  $K_f$  est égale 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. 2) suivante [43] :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II. 2})$$

### II.6.2.2 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 [44].

Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses [45] :

- Les sites d'adsorption sont répartis de manière uniforme sur un 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 [46,47] :

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

Avec,

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat 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 –adsorbat.

- 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 :

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (\text{II. 4})$$

- 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  $K_L$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{II.5})$$

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

## II.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 [48,49].

Trois modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [50].

### 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 [51] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.6})$$

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

$$\ln \left( \frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = k_1 t \quad (\text{II. 7})$$

Avec :

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

$t$  : Temps de contact en minute.

$q_e$  : Capacité d'adsorption du matériau en monocouche (équilibre expérimental) en  $\text{mg/g}$ .

$q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant  $t$  en  $\text{mg/g}$ .

Les valeurs de  $K_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln(q_e - q_t)$  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 ( $\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

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  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/q_e$  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 ( $q_e$ ) [29].

### II.7.3 Modèle de la diffusion intra particulaire

La diffusion intra-articulaire est l'étape limitante la plus fréquente dans les processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-articulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-articulaire proposé par Weber et Morris [52] :

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

Avec :

$K_d$  : Constante de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$C_d$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ ).

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 [53].

## II.8 Paramètres thermodynamiques liés 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  $D$  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.

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

La variation de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (d'un système subissant une transformation à température et pression constante est donnée par l'équation (II.12):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (\text{II. 13})$$

Avec:

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution D:

$$\Delta G^\circ = R T \ln D \quad (\text{II. 14})$$

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

$$\ln D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{II. 14})$$

Le tracé de la droite  $\ln D$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative [54,55].

## II.9 Différents types d'adsorbants

Il y a plusieurs types d'adsorbants. On distingue parmi ces derniers cinq adsorbants importants : Les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les argiles et les résines.

### II.9.1 Charbons actifs

Les charbons actifs sont, de loin, les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés [86]. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

### II.9.2 Gel de silice

Les gels de Silice ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ) sont préparés par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granulés poreux et non cristallin de différentes tailles. Sa surface spécifique varie de 250 à 900 ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). La surface des gels de silice, rendue polaire par les groupements hydroxyle, facilite l'adsorption des molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage et la séparation des composés organiques [87].

### II.9.3 Zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux naturels et sont également préparés par synthèse. Elles montrent des propriétés d'adsorption sélectives, d'échange d'ions et d'adsorption moléculaire. Ce sont des aluminosilicates (assemblage de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ ) cristallins capables de subir des réactions d'échange réversibles. Les zéolithes naturelles ont de faibles surfaces, cependant, la surface apparente de zéolithes synthétiques peut atteindre 700 ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [56].

### II.9.4 Argiles

Parmi les matériaux naturels, l'argile est considérée comme un bon adsorbant suite à son faible coût, sa disponibilité en abondance, et surtout grâce à ses bonnes propriétés d'adsorption. Il existe différents types d'argiles telles que bentonite, argile commune, l'argile réfractaire, terre de Fuller et de kaolinite [57]. On obtient les argiles activées par addition d'eau à certains types d'argiles (bentonite, kaolinite, terre de Fuller, ...), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage. Ils sont généralement utilisés pour la décoloration et la purification des huiles minérales [58].

### II.9.5 Les résine

Une résine est un composé macromoléculaire naturel ou synthétique, insoluble, utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures et adhésifs [59].

Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses. Les résines imprégnées constituent l'objectif de notre travail.

## II.10. Les résines Imprégnées

### II.10.1. 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 [60,61]. 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 [60, 62].

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 [63,64].

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 [65,66].

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 [67]. Ces extractants modifient les propriétés complexates des résines initiales et éventuellement introduire la notion de sélectivité donc permet de passer de résines neutres à des résines fonctionnelles [68].

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 telle que [69] :

- 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.

**Tableau II.2** : Propriétés physiques de quelques résines Amberlite.

Résine Polymérique	Nature Chimique	Porosité (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Volume des pores (Cm <sup>3</sup> /g)	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Diamètre Moyen des pores (nm)
<b>Non polaire</b>					
<b>XAD2</b>	Styrène-Divinylbenzène,	0,420	0,976	330	9
<b>XAD4</b>	Aromatique. (Hydrophobique)	0,513	0,974	780	5
<b>Faiblement polaire</b>					
<b>XAD7</b>	Méthyle	0,550	1,140	450	9
<b>XAD8</b>	Metha-crylate, Aliphatique	0,524	0,633	140	24

### II.10.2. 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 [68,69, 70] :

- 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;

En d'autres termes, une résine imprégnée idéale doit avoir les caractéristiques suivantes [69, 71,72] :

- 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.

### II.10.3. 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 [73].

### II.10.4. Types et procédures d'imprégnation

#### II.10.4.1. 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.

##### a) Résines imprégnées

Ce sont des résines macroporeuses, elles sont préparées, en mettant une quantité de résine en contact avec une solution d'extractant. L'imprégnation se fait par le procédé adsorption.

##### b) Résine LEVEXTREL

Ce sont des copolymères styrène, di-vinylbenzène macroporeux contenant un extractant qui a été directement ajouté au mélange de monomère (styrène et Divinylbenzène), pendant leurs processus de polymérisation.

Les conditions de polymérisations varient suivant les différentes propriétés des extractants (acidité, viscosité, leur solubilité dans l'eau ...).

Seulement quelques composés organiques comme les éthers phosphoriques liquides, les amines aliphatiques et les aromatiques ont des caractéristiques appropriées pour être utilisés dans la synthèse des résines LEVEXTREL [74].

Les extractants les plus adaptés pour l'élaboration de ce type de résines sont les composés phosphorylés (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 [75].

#### II.10.4.2. Méthode d'imprégnation des résines

L'imprégnation peut être effectuée suivant quatre méthodes :

##### a) 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 convenable à l'imprégnation des extractants hydrophiles comme les amines, les cétones et les esters [69,70].

##### b) 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 [76,77].

##### c) 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) [67,69].

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 (agent modifiant). 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) [77, 78,79].

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 [79].

#### d) 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 [77,80].

#### II.10.4.3. 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 [81,82, 83]. L'adsorption est un phénomène qui combine deux processus : les forces d'attraction entre les chaînes d'alkyle et les cycles aromatique des extractants à l'intérieur des pores de la résine [69].

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 [68].

La connaissance des paramètres cinétique et du temps d'équilibre sont nécessaires pour la détermination des capacités d'adsorption d'une résine donnée [67].

---

## **Chapitre III : Les plans d'expériences**

---

### III.1. Généralités

Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XXe siècle. Cette nouvelle méthodologie développée au cours de ces dernières années constitue un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable permettant de trouver les conditions d'optimum lors du traitement des données.

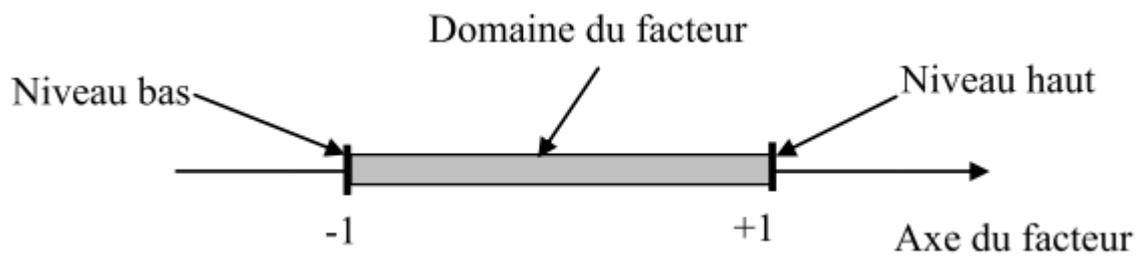
L'utilisation des plans d'expérience permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes [88]. Les expérimentateurs ont constaté que la méthode des plans d'expériences est plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision.

### III.2 Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée  $Y$ , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

- **Facteur**

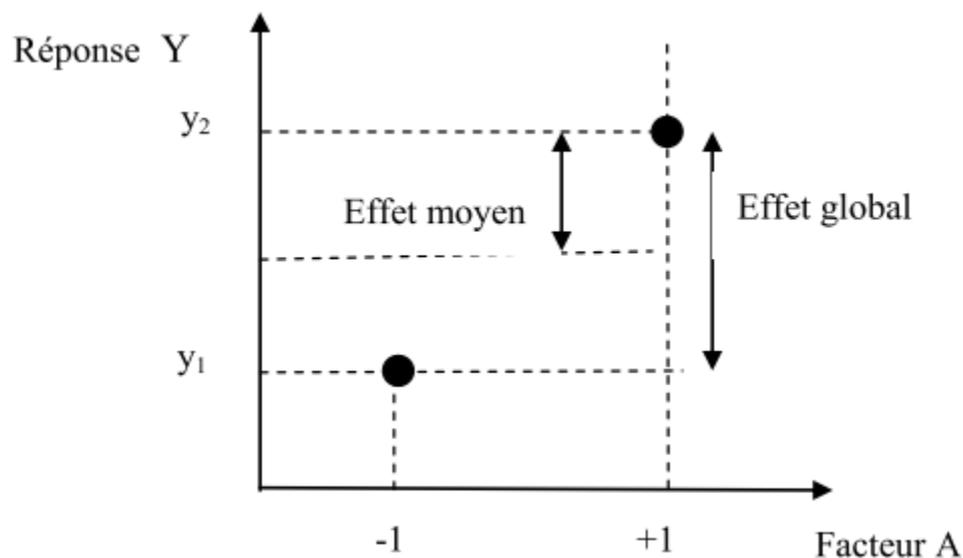
Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure III-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation [89].



**Figure III-1** - Domaine de variation du facteur.

- **Effet d'un facteur**

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs (figure III-2).



**Figure III-2** – Effet d'un facteur

On distingue :

- l'effet global  $y_2 - y_1$  ;
- l'effet moyen  $(y_2 - y_1)/2$ .

- **La réponse**

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans

d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses [89].

- **Interaction**

L'effet pour lequel l'influence apparente d'un facteur sur une variable de réponse dépend d'un ou de plusieurs facteurs. L'interaction indique une incohérence de l'effet principal d'un facteur sur la réponse selon le niveau d'un autre facteur [89].

- **Matrice d'expérience**

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées. L'élément  $X_{ij}$  de la matrice ainsi formée correspond à la valeur des niveaux que prend la j<sup>i</sup>ème variable à la i<sup>ème</sup> expérience [89].

- **Variables centrées réduites**

Les niveaux sont représentés par les signes (+1) et (-1) symbolisant la valeur maximale et minimale d'un facteur. Grâce à cette représentation les différentes variables se transforment en variables centrées réduites, ce qui permet de comparer des variables de grandeurs totalement différentes. La formule qui permet le passage des variables courantes ( $Z_j$ ) aux variables centrées réduites est la suivante :

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \quad (\text{III.2})$$

$$z_j^0 = \frac{z_{j\max} + z_{j\min}}{2} \quad (\text{III.3})$$

$$\Delta z_j = \frac{z_{j\max} - z_{j\min}}{2} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$x_j$  : variable centrée réduite correspondant à  $Z_j$  ;  $Z_j$  : variable réelle ;  $Z_j^0$  : valeur moyenne des variables réelles ;

$\Delta Z_j$  : unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$  ;

$Z_{j\max}$  : valeur maximale de la variable réelle ;  $Z_{j\min}$  : valeur minimale de la variable réelle.

- **Surfaces de réponse**

La méthodologie de surface de réponse est définie comme un ensemble de techniques mathématiques et statistiques qui sert à l'optimisation et à la compréhension du système à étudier.

Dans le cas général, la surface de réponse représente la géométrie de la surface par rapport à un ou plusieurs facteurs du système afin de chercher une meilleure précision sur la surface de réponse [90].

### III.3 Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations. Le principe de ce choix est de sélectionner le plan le plus rentable, présentant le moins d'expériences possible pour obtenir le plus d'informations possible :

- Les plans factoriels complets ;
- Les plans factoriels fractionnaires ;
- Les plans de Plackett et Burman ;
- Les plans de Taguchi ;
- Les plans pour surfaces de réponse : plan centrale composite, plan de Box-benhken..
- Les plans de mélanges ;
- Les plans complètement randomisés ;
- Les plans des plans randomisés.

### III.4. Modélisation par les plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus simples, ils permettant de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications. Le nombre d'expériences à réaliser est  $2^K$ . Le 2 signifie le nombre de niveaux par facteurs. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes, pour un plan factoriel complet à 3 facteurs noté  $2^3$ , les points expérimentaux sont représentés aux sommets d'un cube comme représenté sur la Figure III. 1 [91].

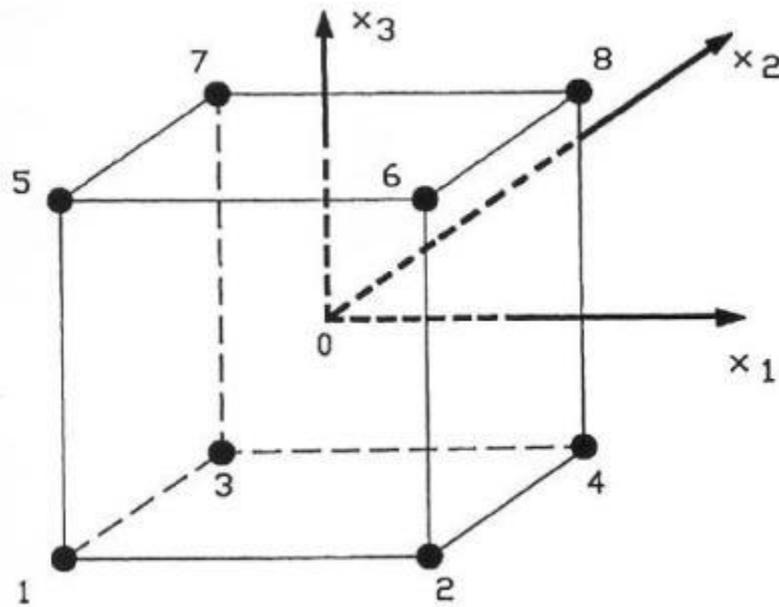


Figure III.3 : Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^3$ .

#### III.4.1. Calcul des coefficients du modèle

Pour le calcul des coefficients du modèle on utilise une méthode de régression basée sur la méthode des moindres carrés. Les ordres de grandeur de ces coefficients que l'on note B sont donnés par la relation suivante :

$$B = (X'X)^{-1} X'Y \quad (\text{III.5})$$

Où X est la matrice des effets  $X^t$  est la matrice transposée de X,  $(X^t X)$  est la matrice d'information,  $(X^t X)^{-1}$  est la matrice de dispersion et Y est le vecteur des réponses.

#### III.4.2. Test de signification des coefficients (test de Student)

La signification des coefficients de l'équation de régression se fait par le test de Student. Deux cas peuvent être distingués :

##### a. Dans le cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais :

$$\bar{Y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m Y_{iu}}{m} \quad (\text{III.5})$$

Puis la variance de sondage :

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{u=1}^m (Y_{iu}^N - \bar{Y}_i)^2 \quad (\text{III.6})$$

Avec

$m$  : le nombre de répétition pour chaque essai ;

$N$  : le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{III.7})$$

Pour  $f = N(m-1)$  degrés de liberté.

#### **b. Dans le cas où l'essai au centre est répété $n_0$ fois**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (Y_i - \bar{Y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{III.8})$$

Avec  $f = n_0 - 1$  degrés de liberté et  $\bar{Y}_0$  la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{Y}_0 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} Y_u}{n_0} \quad (\text{III.9})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student :

$$t_j = \frac{|a_j|}{S_{bj}} \quad (\text{III.10})$$

Où :  $t_j$  : suit une loi normale.

$a_j$  : est le  $j$ ième coefficient de l'équation de régression.

$S_{bj}$  : son écart quadratique moyen donné par :

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{\text{repr}}^2}{N \cdot m} = S_b^2 \quad (\text{III.11})$$

Si la valeur  $t_j$  de Student est plus grande que la valeur  $t_{\alpha}(f)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  choisie et le nombre de degrés de liberté  $f$ , alors le coefficient  $b_j$  est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle.

### III.4.3. Validation du modèle (test de FISHER)

Avant la validation du modèle, nous devons vérifier l'absence de biais : un modèle est sans biais, s'il décrit correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs choisis.

#### a. Recherche de biais

L'absence de biais peut être vérifiée par le test de Fisher Snedecor, qui consiste à comparer la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

La variance résiduelle est estimée par :

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2}{N-1} \quad i=1,2,\dots,n_0 \quad (\text{III.12})$$

Avec :

$N-1$  : nombre de degrés de liberté

$l$  : est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression.

$\hat{Y}_i$  : Résultat calculé à partir de  $Y_i$  : résultats expérimentaux.

Le modèle est considéré «sans biais» si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{repr}^2} < F(0.95, N - 1, m - 1) \quad (\text{III.13})$$

#### b. validation de l'équation de régression

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{III.14})$$

Où  $\hat{Y}$  est la grandeur moyenne sur toutes les mesures

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{Y}_i \quad (\text{III.15})$$

#### III.4.4. Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple)

Le coefficient de corrélation  $R^2$  ou le coefficient de détermination est le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale. Il se calcule comme suit : [59]

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation total}} \quad (\text{III.16})$$

Où d'une façon plus explicite :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (\text{III.17})$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif [59].

#### III.5. Modélisation et Optimisation par la méthodologie des surfaces de réponse (MRS)

La méthode des surfaces de réponse (MRS) est une technique d'analyse statistique puissante, adaptée à la modélisation de processus complexe ou la réponse peut être influencé par plusieurs variables, cette technique est utilisée dans le but d'optimiser cette réponse.

Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum. Il existe différents types de plans concernant ce modèle, les plus connus sont les plans « composites centrés », les plans « Box-Behnken », les plans de « Doehlert », et les plans « hybrides ». La méthode surface de réponse utilise un modèle mathématique de second degré :

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k B_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{III.18})$$

Où :

y : est la réponse.

$X_i, X_j$  : sont les variables.

$\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  : sont les coefficients du polynôme.

$\varepsilon$  : est l'erreur

### III.5.1. Plans composites centrés

Les plans composites centrés constituent une méthodologie puissante, qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels, en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précises des paramètres d'opérateurs. Ces plans de structure particulière ont été proposés par Box et Wilson (1951) en vue d'estimer avec un maximum de précision des surfaces de réponse quadratiques et, par leur intermédiaire, des conditions optimales d'une étude. Ils sont constitués de trois parties essentielles :

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- Au moins, un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- Des points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs [60].

Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoiles et de faire les calculs adaptés à une acquisition progressive des résultats. Le nombre total d'essais,  $N$ , à réaliser est la somme de [89-90] :

- $N_f$  essais d'un plan factoriel ;
- $N_\alpha$  essais du plan en étoile ;
- $N_0$  essais au centre.

La figure III-4 représente un plan composite pour deux facteurs.

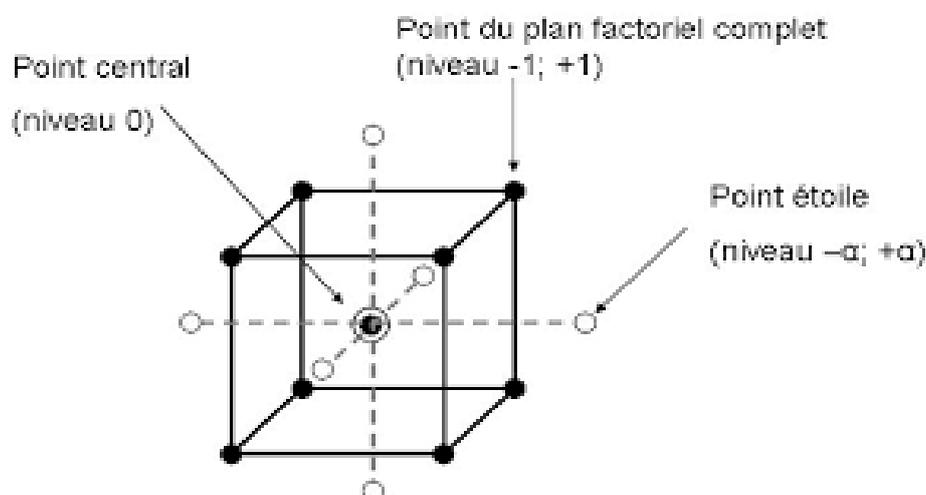


Figure III-4 : Le plan composite centré pour trois facteurs.

Les plans composites centraux ont l'avantage de nécessiter moins d'essais que les plans factoriels complet, et aussi de pouvoir mener les expériences séquentiellement. Mais, cependant ils présentent l'inconvénient d'exiger cinq niveaux différents  $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$  pour chacun des facteurs au lieu de trois  $(-1, 0, +1)$  dans les plans factoriels complets [90].

### III.5.2. Le modèle de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux :  $-1, 0$  et  $+1$ . Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des  $k$  premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

Les plans Box-Behnken sont une classe des plans composites centraux où tous les facteurs ont trois niveaux :  $-1, 0$  et  $+1$ . Ces plans sont formés en combinant des factoriels  $2k$  avec des plans en blocs incomplets. L'avantage des plans Box-Behnken est de nécessiter moins d'essais que les plans composites centraux.

Le nombre d'expériences  $N$  est donné par :

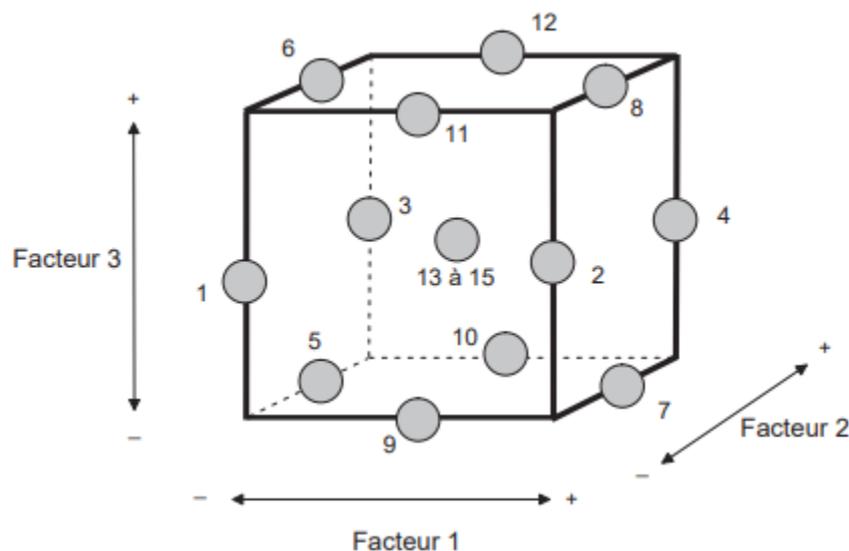
$$N=2k(k-1) + C_0 \quad (\text{III } 19)$$

$k$  : est le nombre de facteurs,

$C_0$  : le nombre de points centraux

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hypercube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hypercube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hyper-sphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure III.5. Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs possède donc  $12 + 3$  essais, soit 15 essais. On pourra remarquer qu'avec 4 points au centre au lieu de 3, on obtient un plan qui répond au critère de presque-orthogonalité.



**Figure III.5** : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas. La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus [92].

---

Chapitre IV : Procédure  
expérimentale et Méthodes  
d'analyses

---

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents aspects pratiques de notre étude à savoir les différents dispositifs expérimentaux et les différents technique mis en œuvre afin d'éliminer un colorant cationique, le bleu de méthylène à partir de solution aqueuse par une résine XAD4 imprégnée par le D2EHPA.

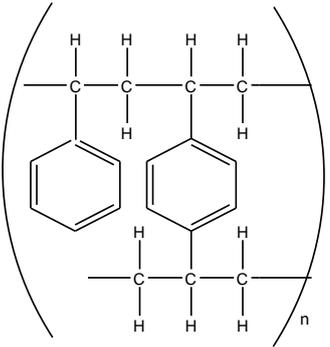
## IV.1 Produits utilisés

### IV.1.1 Les résine Amberlite XAD4

La résine XAD4, 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 [60, 94,95,96].

Résines polymériques	Structure chimique	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Porosité (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Volumes des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Amberlite XAD 4 (Styrénédivinylbenzène, 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 :** Différents acides et bases minéraux utilisés.

Acide	Masse molaire (g /mol)	densité	Pureté (%)	Fournisseur
NaOH	40	2.13	97	PROLABO
HNO <sub>3</sub>	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 : (CH<sub>3</sub>OH) ; M=32g/mol, produit PROLABO.
- L'Heptane : (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) ; M=100g/mol, produit PROLABO.

### IV.1.4 Complexant organique

Dans cette étude nous avons utilisé un seul complexant, l'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 : **C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>P**

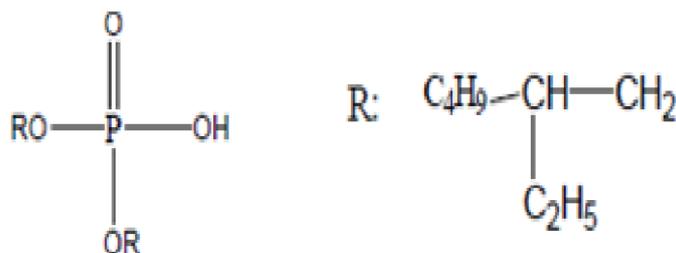


Figure IV-1 : Structure moléculaire du D2EHPA.

### IV.1.5 Le colorant

Le colorant bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3S^{+}Cl^{-}$ . C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Le BM est le plus important des colorants basiques, il est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois, pour la coloration temporaire du papier et dans le domaine chimique, biologique, médical. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Sa structure ainsi que ses propriétés sont abordées sur la figure et le tableau ci-dessous respectivement.



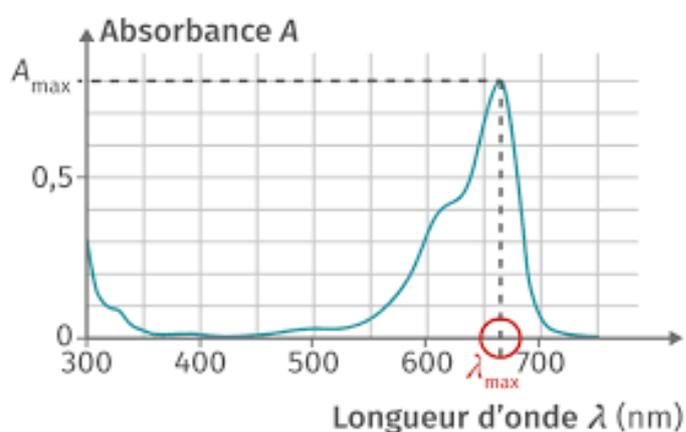
Figure IV.2 : Structure Moléculaire du bleu de méthylène.

Tableau IV.3 : Caractéristiques du bleu de méthylène.

Nom commerciale	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'UIPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,85

$\lambda_{\text{max}}$	664 nm
Famille	Colorant cationique
Point de fusion °C	190

Le spectre d'absorption de la molécule de bleu de méthylène présente un maximum d'absorption à  $\lambda=664$  nm, comme la montre la Figure IV-3.



**Figure IV-3 :** Spectre d'absorption du bleu de méthylène 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 :

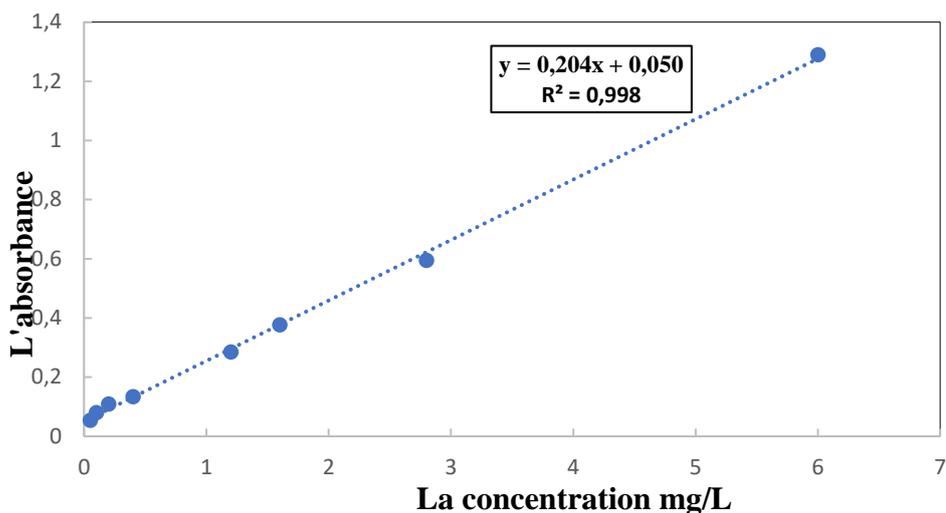


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

## 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).



**Figure IV.5 :** Lavage et filtration de la résine.

#### **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; 3g , 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 un erlenmeyer, où des échantillons de 0,2g de la résine XAD4-D2EHPA ont été mis en contact avec 50 ml de colorant dissous dans des solutions aqueuses, à un pH donné. Le mélange est soumis à une agitation magnétique d'environ 250 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  $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ . Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre digital.

Dans cette partie, nous avons essayé d'optimiser expérimentalement 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



**Figure IV.6 :** Dispositif d'agitation mécanique.

### 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 bleu de méthylène adsorbée par la résine imprégnée (mg/g).

$m$  : Masse de la résine imprégnée (g).

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

## IV.4. Modélisation du processus d'élimination du BM par le plan d'expérience Box-Benhken

Cette partie de notre travail concerne la modélisation des résultats d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la résine XAD4 –D2EHPA par la méthodologie de plan d'expérience. Le plan choisi est un plan Box-Behnken à 3 facteurs à trois niveaux, la matrice d'expérience est formée de 15 combinaisons des trois facteurs retenus dont trois au centre du domaine. Ces facteurs sont X1 (la concentration initiale du bleu de méthylène), X2 (la masse de l'adsorbant (XAD4-D2EHPA)) et X3 (le pH du milieu).

La réponse choisie est le taux d'élimination du bleu de méthylène.

Pour chaque essai, on fixe un paramètre à l'un de ces extremums, et on fait régler les deux autres à leurs niveaux maximum ou minimum, pour toutes les combinaisons possibles. Les résultats sont traités par le logiciel Minitab-19.

Les niveaux de variation des paramètres utilisés dans cette étude sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.4. Facteurs et domaine d'études du plan de Box-Benhken.

Variables	Niveau des variables		
	-1	0	1
Concentration initiale du BM, X1(ppm)	10	55	100
Masse résine imprégnée, X2(g/L)	1	5.5	10
pH du milieu, X3	2	3.5	5

## IV.5. 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-7 : 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  $4000\text{ cm}^{-1}$ . 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 infrarouges. 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-8 :** Spectrophotomètre IR

---

# Chapitre IV : Résultats Expérimentaux et Discussions

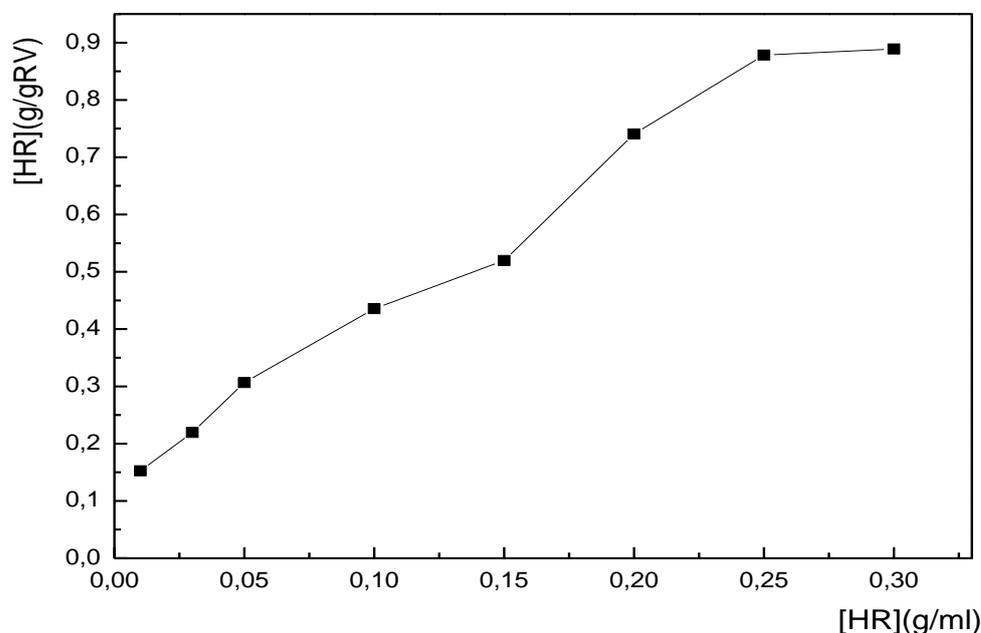
---

Ce chapitre est subdivisé en trois parties. La première partie consiste à étudier le phénomène d'imprégnation de la résine Amberlite XAD4 par un acide organophosphorique (D2EHPA) et à la caractérisation de la résine imprégnée résultante XAD4-D2EHPA. La seconde se limite à étudier le processus d'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse par le système XAD4-D2EHPA et à étudier l'isotherme de son adsorption. La troisième partie consiste à modéliser et à optimiser le processus d'élimination du BM par la méthodologie des surfaces de réponses.

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

### V.1.1 Cinétique d'imprégnation

Dans notre étude, nous avons opté pour la méthode sèche pour l'imprégnation de la résine XAD-4 par le D2EHPA dans l'heptane. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.1. 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 0,88g/gRV.



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

### V.1. 2. Isotherme d'adsorption

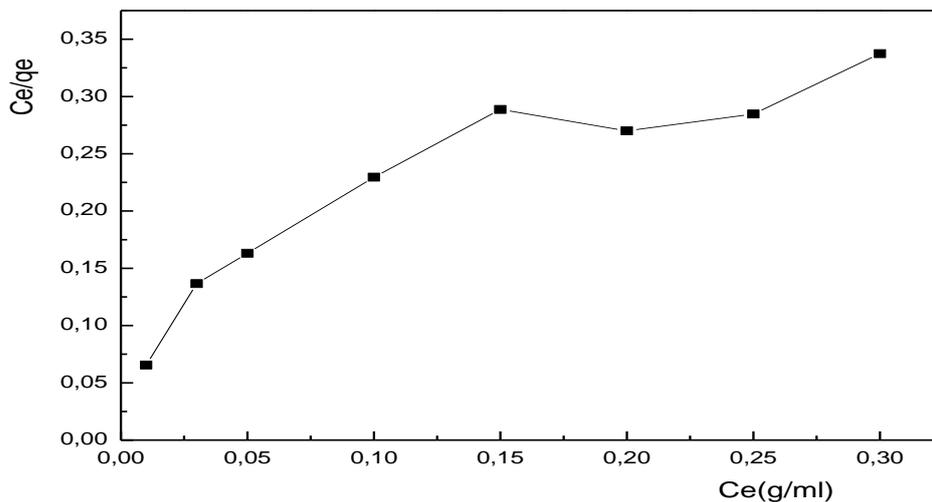
Afin de corréliser les résultats de l'adsorption, nous avons fait une approche mathématique de la variation de la quantité de D2EHPA retenue par la résine en fonction des concentrations initiales en extractant, par l'isotherme de Freundlich et Langmuir.

#### V. 1. 2. 1. Isotherme de Langmuir

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

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

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.

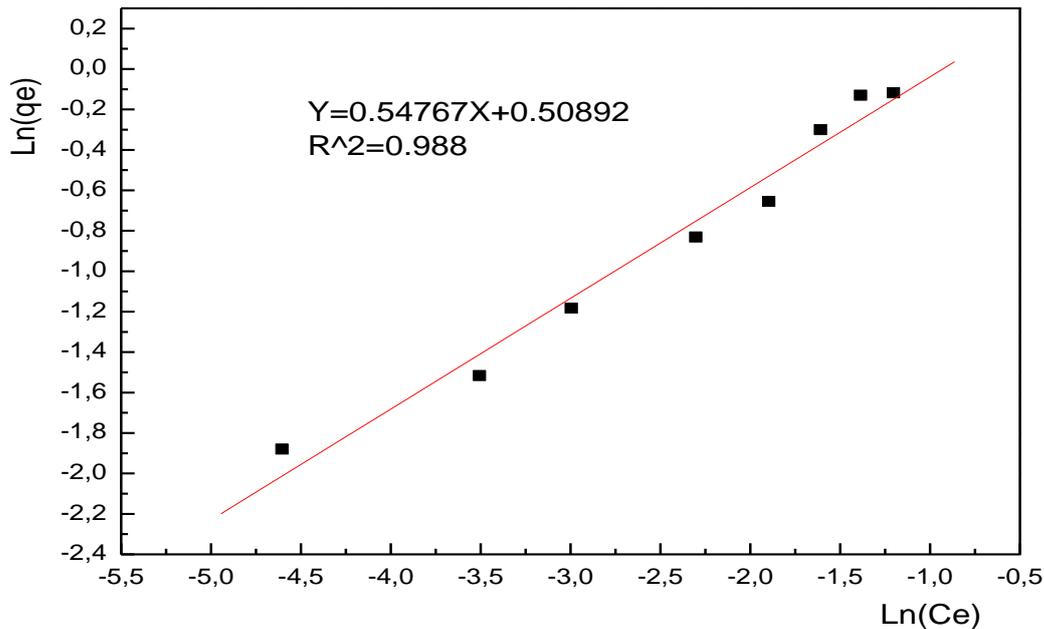


**Figure V- 2 :** Modélisation par isotherme de Langmuir de la cinétique d'imprégnation du D2EHPA sur le support XAD4.

### V. 1. 2. 2. Isotherme de Freundlich

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

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



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

$K_F$  et  $n$  peuvent être déterminés graphiquement par le tracé de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ . 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 0,998. Les valeurs de  $1/n$  et  $K_f$  sont déterminées graphiquement de la figure V-3 et sont respectivement 0,5477 et 1,6635. Par ailleurs, on constate que  $1/n < 1$ , cela affirme que l'adsorption de D2EHPA sur la résine Amberlite XAD4 est favorable.

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

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

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

Le spectre d'absorption de la résine vierge est illustré sur la figure V-4, comporte de fortes bandes à 3049,5- 2960,7- 2924 et 2854,6  $\text{Cm}^{-1}$ . 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  $\text{Cm}^{-1}$ . 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  $\text{Cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de déformation symétrique et asymétrique de la liaison (C-H) du groupement ( $\text{CH}_3$ ), respectivement.

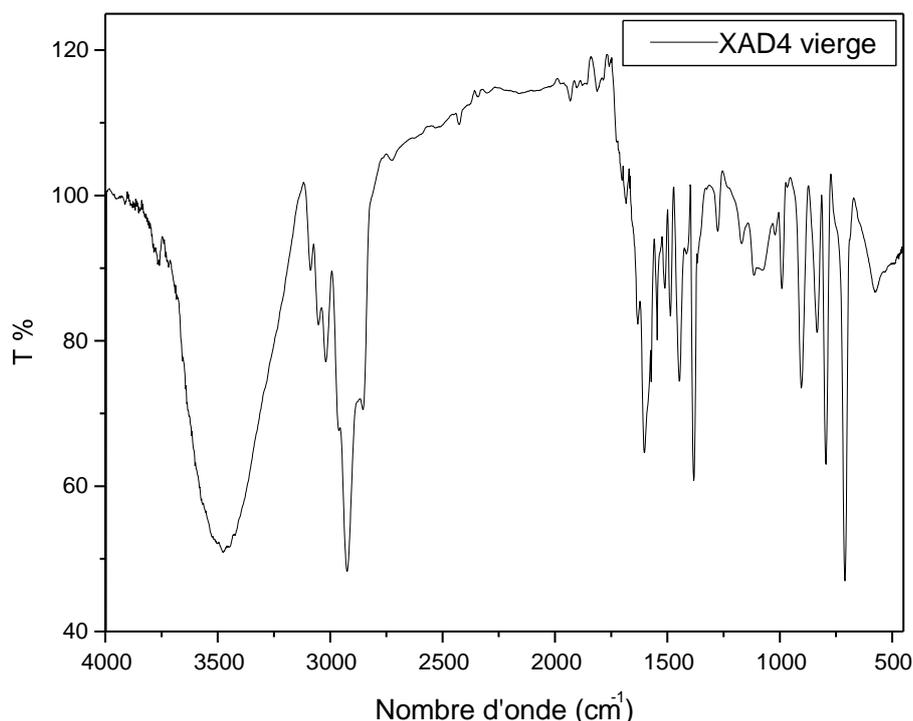
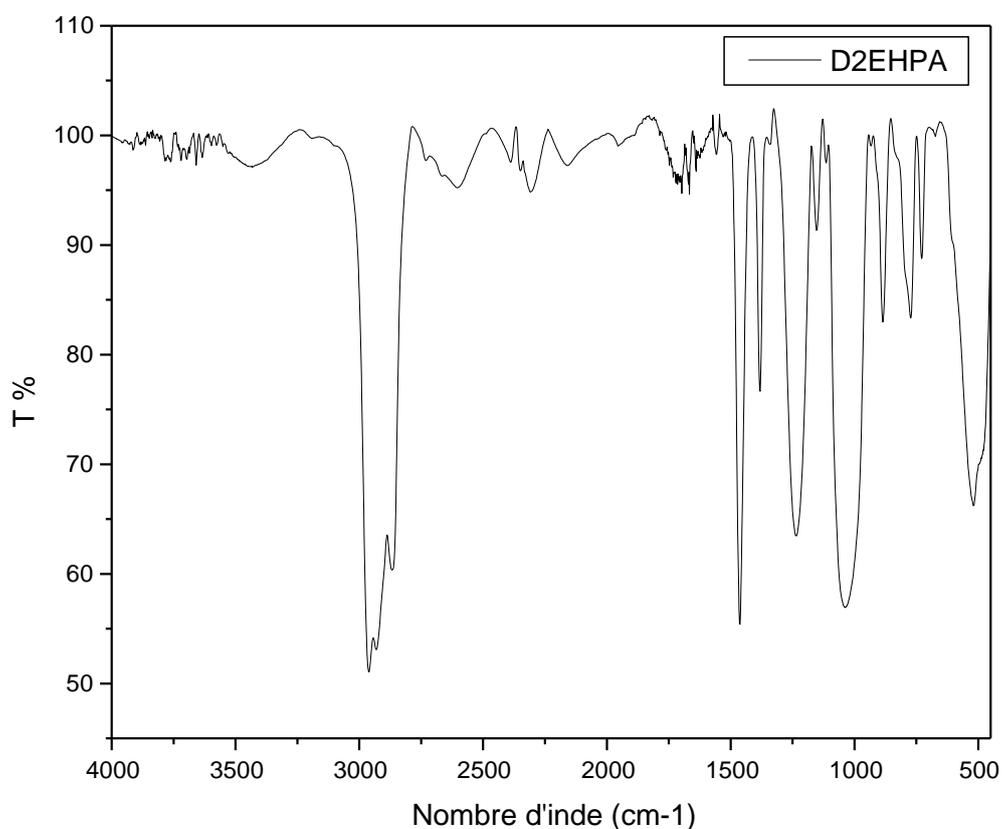


Figure V-4 : Spectre infrarouge de la résine XAD 4 vierge.

#### V. 1. 3. 2. Spectre du l'extractant D2EHPA

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  $\text{Cm}^{-1}$ : Vibration d'allongement de (C-H) aliphatique.
- 2780  $\text{Cm}^{-1}$ : Vibration d'allongement de la liaison P-OH
- 2340  $\text{Cm}^{-1}$ : Vibration d'allongement de la liaison O-H
- 1470  $\text{Cm}^{-1}$ : Vibration de déformation de la liaison (C-H)
- 1380  $\text{Cm}^{-1}$ : Déformation de (C-H) du groupement  $\text{CH}_3$  □ 1225 $\text{Cm}^{-1}$ : Vibration d'allongement de (P=O) (O-P=O) □ 885 $\text{Cm}^{-1}$ : Vibration de déformation de (P-O-C).



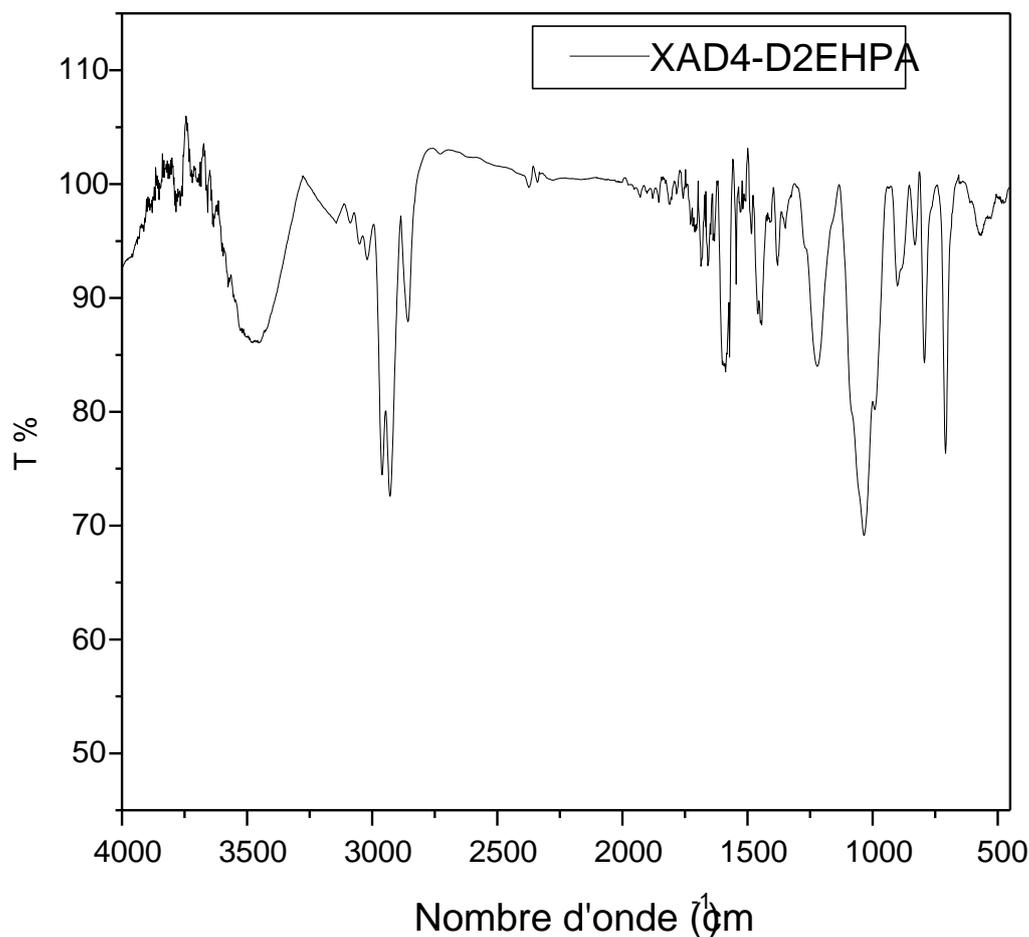
**Figure V-5** : Spectre infrarouge du extractant D2EHPA.

### 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 <sub>2</sub> O absorbé par le KBr
3049,5	-	3049,5	Allongement de (C-H) du groupement CH <sub>3</sub>
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 <sub>3</sub>
-	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 imprégnée par le D2EHPA, nous l'avons utilisé dans l'étude du phénomène de l'extraction du bleu de méthylène en milieu aqueux, pour cela plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : le temps d'agitation, la concentration de l'extractant, la concentration de bleu de méthylène, le pH, la température de la solution aqueuse et la vitesse d'agitation.

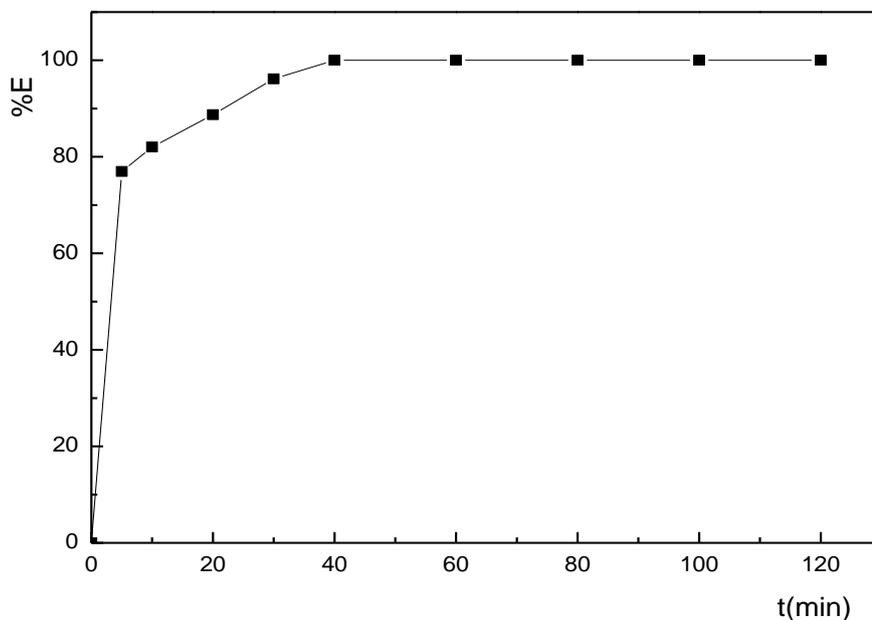
### V. 2. 1. Effet du temps d'agitation (Cinétique d'extraction du bleu de méthylène)

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. En effet une adsorption rapide des solutés avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorbant pour son utilisation dans le traitement des effluents [104].

Sur la figure V-7, nous reporterons l'évolution du rendement d'extraction de bleu de méthylène en fonction du temps. Nous constatons que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes :

La première étape est rapide, elle 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 du BM sur la résine imprégnée (XAD4-D2EHPA) est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 40min. Au-delà le rendement d'extraction reste pratiquement constante jusqu'à 120min de réaction.



**Figure V-7 :** Variation du taux d'extraction du bleu de méthylène en fonction de temps.  $m=0,2$  g,  $v=250$ tr/min,  $pH_i=6.6$ ,  $[BM]_i=10$ ppm.

### V. 2. 2. Effet du pH de la solution

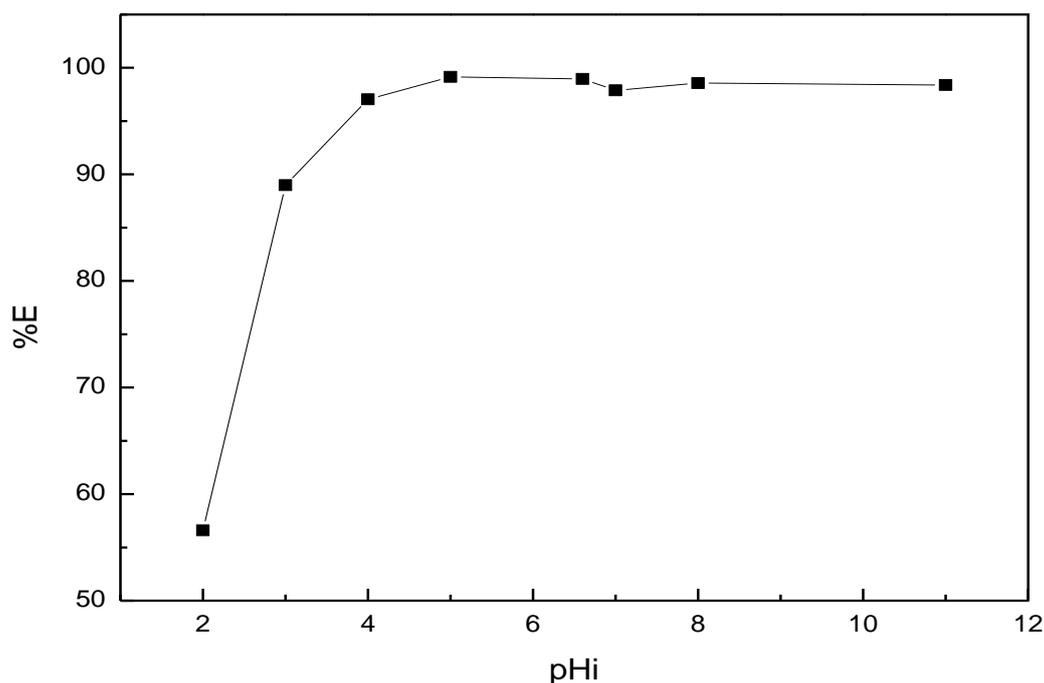
Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, puisqu'il affecte à la fois la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène par le système XAD4-D2EHPA, nous avons varié le pH initiale dans l'intervalle (2-11). L'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCl) ou de la base (NaOH), ensuite les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

Les résultats présentés sur la figure V-8 montre que le rendement d'extraction du BM augmente avec l'augmentation du pH de la solution initiale, puis tend à se stabiliser à partir du  $pH=5$ . Lorsque le pH est élevé (milieu basique), les résultats peuvent être expliqués par la surface des grains qui sont chargées négativement (présence des  $OH^-$ ) ce qui favorise la force électrostatique entre les cations du BM et la surface des grains. Par contre, quand le pH est

faible (milieu acide), la surface des grains est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface de l'adsorbant.

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. Cela suggère que l'extraction du BM 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.

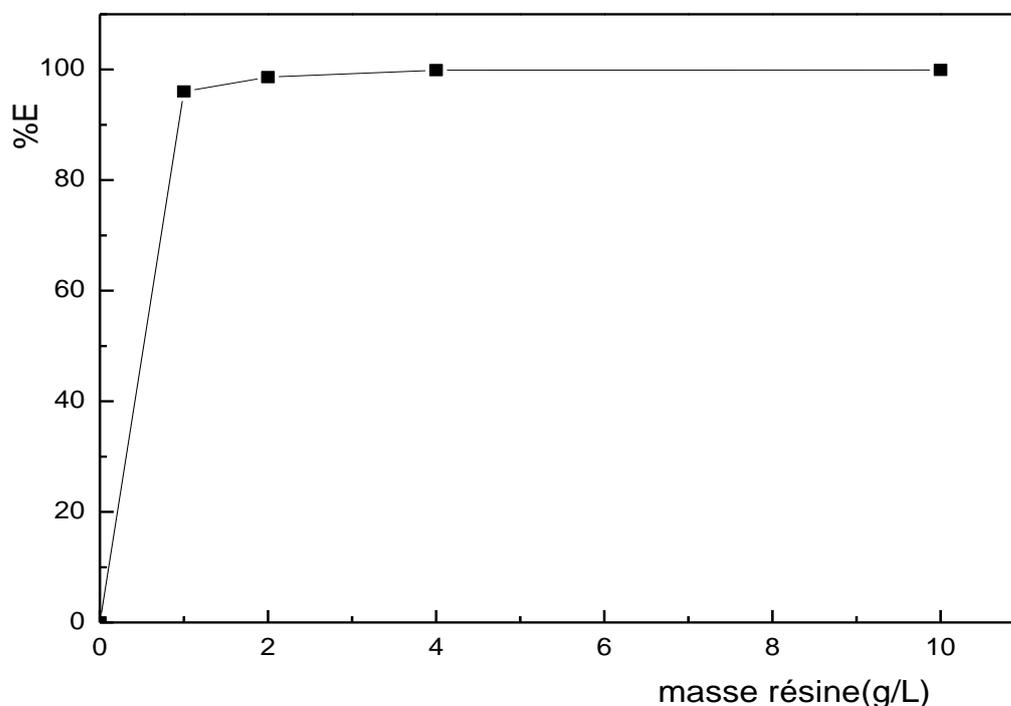
Le colorant BM est un colorant cationique qui existe en solution aqueuse sous forme dissociée et de charge positive :



**Figure V-8 :** Effet du pH initial sur le rendement de rétention du bleu de méthylène par le système XAD4-D2EHPA.  $m=0,2$  g,  $[BM]=10$  ppm,  $pH_i=6.6$ ,  $v=250$ tr/min, et  $t=120$  min

### V. 2. 3. Effet de la masse de la résine imprégnée

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant l'adsorption du colorant. Dans cette étude, nous fixons le pH de la solution ainsi que le volume de la solution (50 ml) tous en faisant varier la masse de la résine XAD4-D2EHPA. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure V- 9. Cette figure montre que le taux d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant (XAD4-D2EHPA) jusqu'à l'élimination presque totale de la solution de colorant (96,36%) correspondant à une masse de 2g/L. Ce résultat pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité des sites de contact.

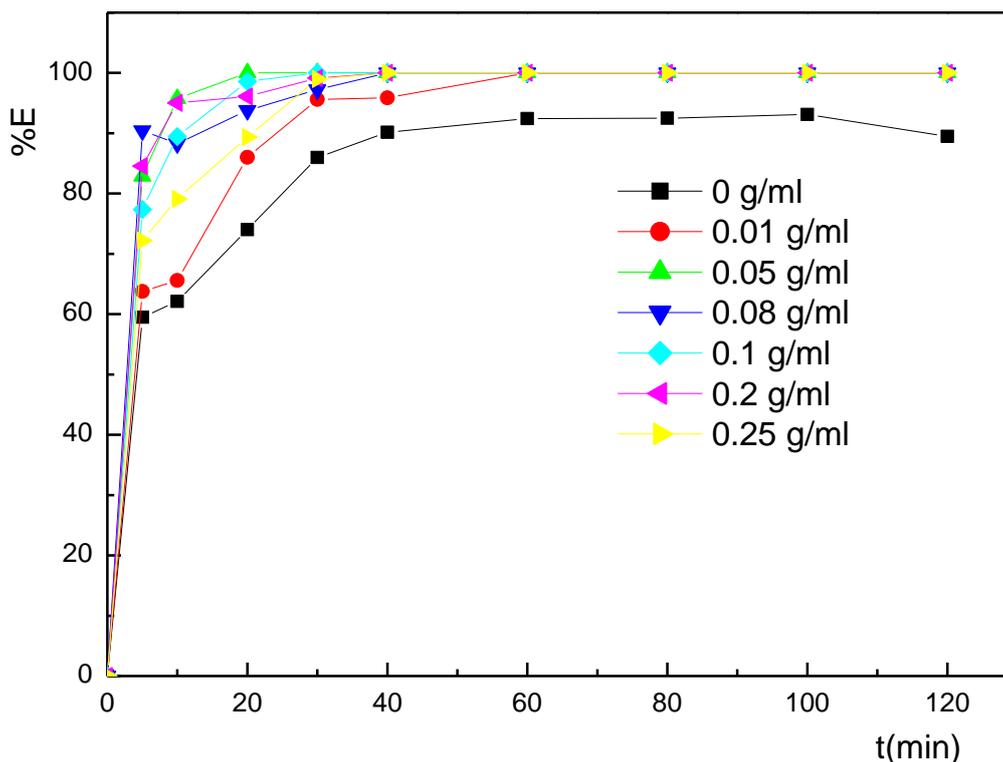


**Figure V- 9 :** Variation du taux d'extraction du BM en fonction de la masse de l'adsorbant.  $v=250\text{tr/min}$ ,  $\text{pH}_i=6.6$ ,  $[\text{D2EHPA}] =0,2\text{g/ml}$  et  $t=60\text{ min}$

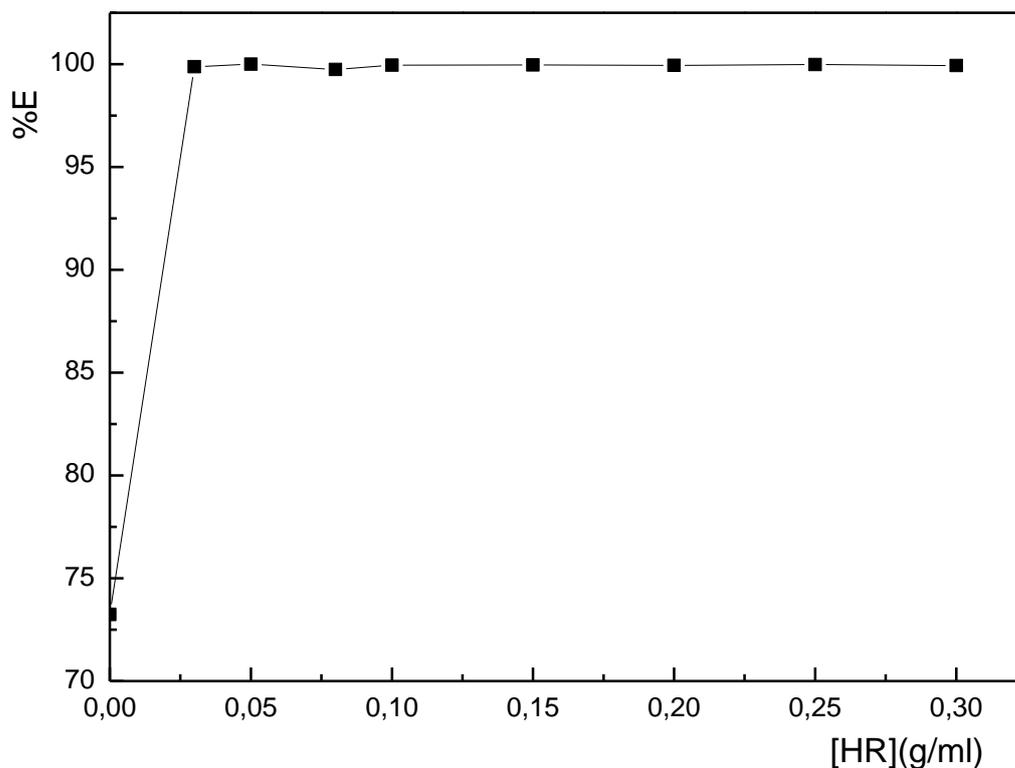
#### V. 2. 4. Effet de la concentration de l'extractant

Pour que l'élimination d'un colorant par extraction soit efficace, il est très important d'optimiser la concentration nécessaire pour éliminer le maximum de colorant d'une solution de concentration connue. Les expériences d'adsorption ont été menées en faisant varier la concentration de l'extractant de 0 à 0,3g /ml à  $\text{pH}_i=6,5$ .

Les figures V-10 et V-11 montrent l'effet de la concentration de l'extractant sur le processus d'adsorption. Les résultats obtenus indiquent que le rendement augmente progressivement avec la concentration de l'extractant jusqu'à atteindre l'équilibre obtenue à partir de 0,1g/ml. Ceci est attribué principalement à l'augmentation de la surface adsorbant disponible et donc à des sites actifs présents à la surface des grains de la résine Amberlite XAD4.



**Figure V-10.** Variation du taux d'extraction de BM en fonction du temps à différentes concentrations de D2EHPA.  $m=0,2$  g,  $[BM]_i=10$  ppm,  $pH_i=6.6$ ,  $v=250$ tr/min, temps d'agitation=120 min



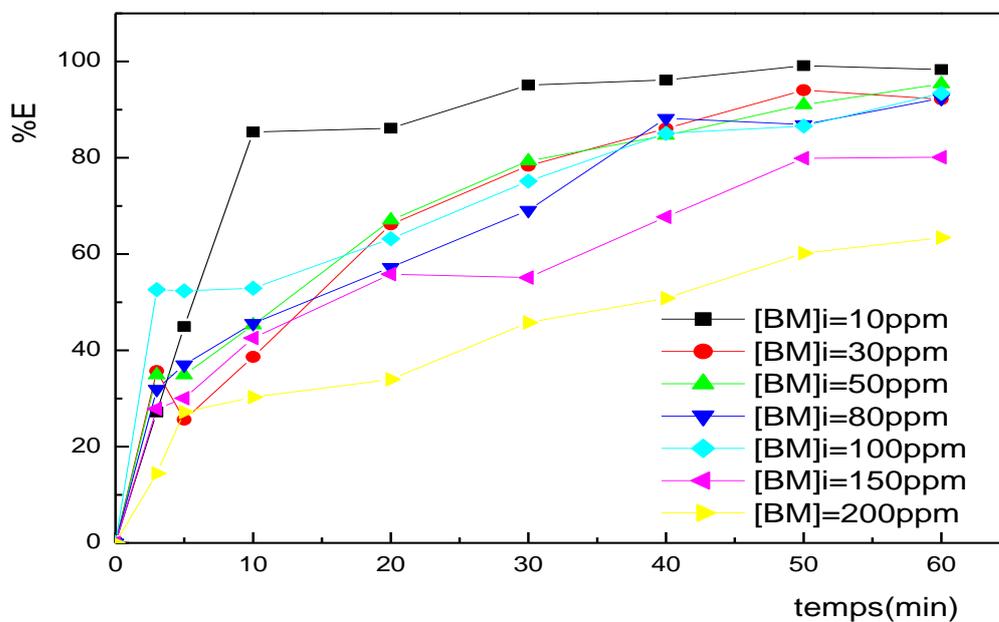
**Figure V-11.** Variation du rendement d'extraction du BM en fonction de la concentration du D2EHPA dans la solution d'imprégnation.  $m=0,2$  g,  $pH_i=6.6$ ,  $[BM]_i=10$  ppm,  $v=250$ tr/min, et temps d'agitation=120 min

### V. 2. 5. Effet de la concentration initiale de colorant

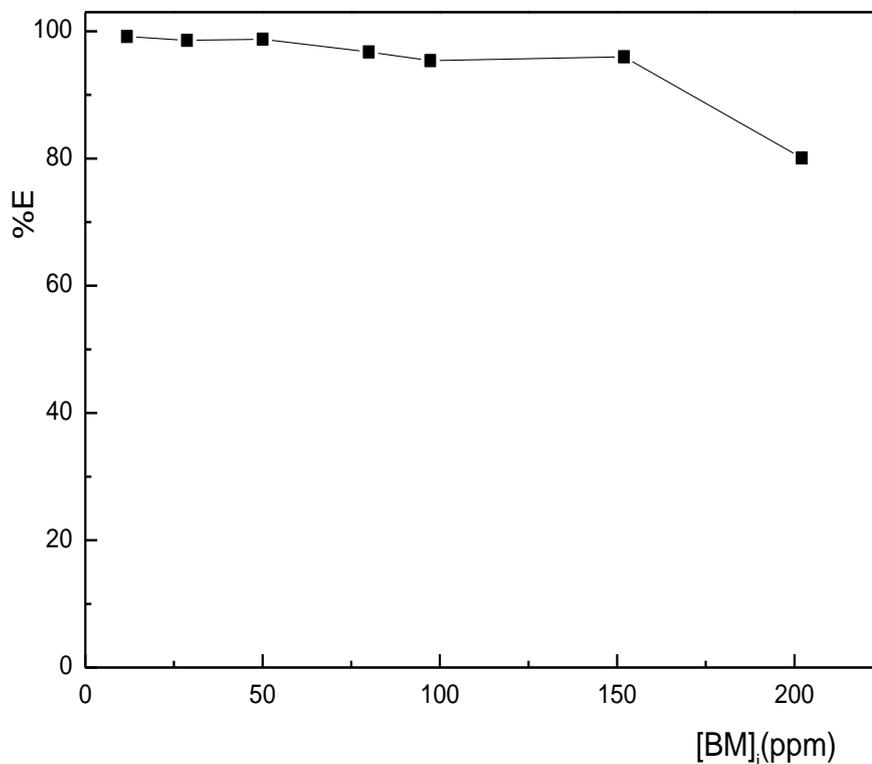
Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale de l'adsorbat. Le rendement d'élimination d'un colorant par un adsorbant est lié à la concentration initiale du colorant, qui dépend également des sites actifs disponibles sur une surface adsorbante. L'effet de la concentration initiale en colorant (10-100ppm) sur le processus d'adsorption est illustré sur les figures V-12 et V-13.

Comme le montre ces figures, le rendement d'élimination de bleu de méthylène 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 adsorbants. Lorsque la concentration augmente de 10 à 200 ppm, le rendement d'élimination de bleu de méthylène diminue de 98,98 à 61,85%. Les rendements élevés enregistrés pour les

faibles concentrations initiales en colorant sont dus à la grande disponibilité des sites actifs sur les surfaces absorbantes. Cependant, tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale.



**Figure V-12 :** Variation du taux d'extraction de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes concentrations du BM. m=0,2 g, v=250tr/min, pH<sub>i</sub>=6.6, temps d'agitation=60 min, [D2EHPA] =0,2g/ml



**Figure V-13 :** Variation du taux d'extraction de bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale de la solution.  $m=0,2$  g,  $v=250$ tr/min,  $pH_i=6.6$  ;  $t=120$  min et  $[D2EHPA] =0,2$ g/ml.

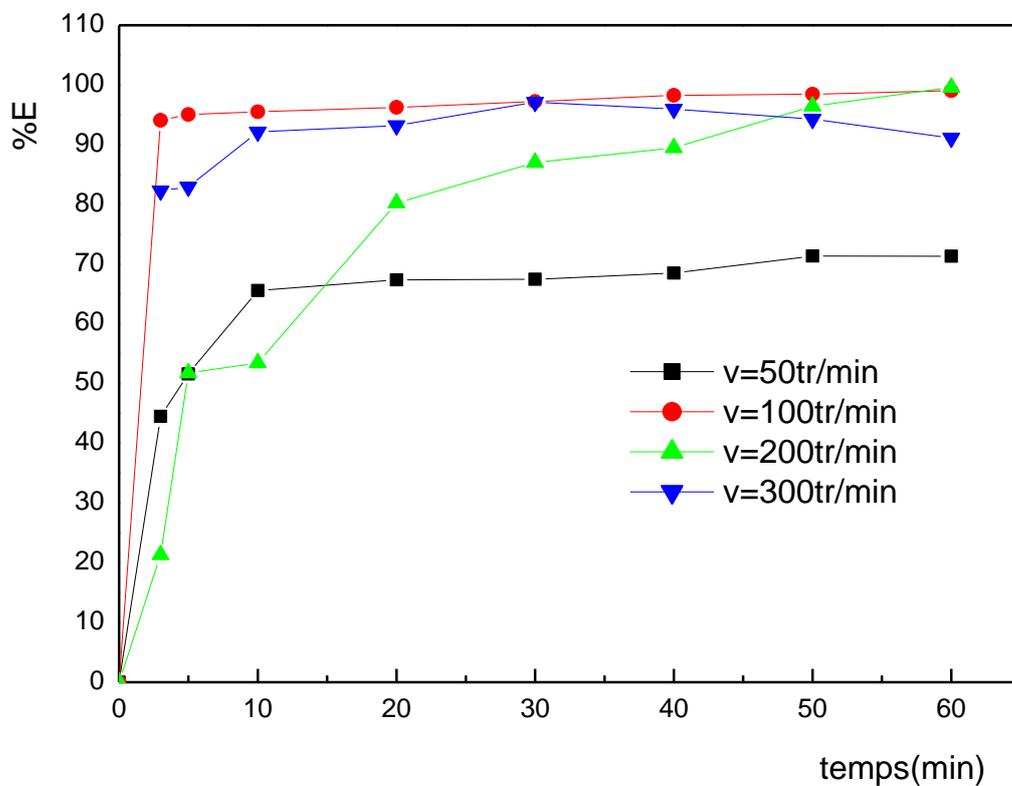
### V.2.6. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Une faible agitation rend difficile, voire extrêmement lent, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, alors qu'une agitation forte favorise ce contact. La dépense énergétique est alors plus importante dans ce cas. Pour étudier l'effet de ce paramètre sur le taux d'élimination du BM, nous avons varié la vitesse d'agitation entre 50 et 300 tr/min. Les essais sont réalisés sous les conditions optimales à la température ambiante.

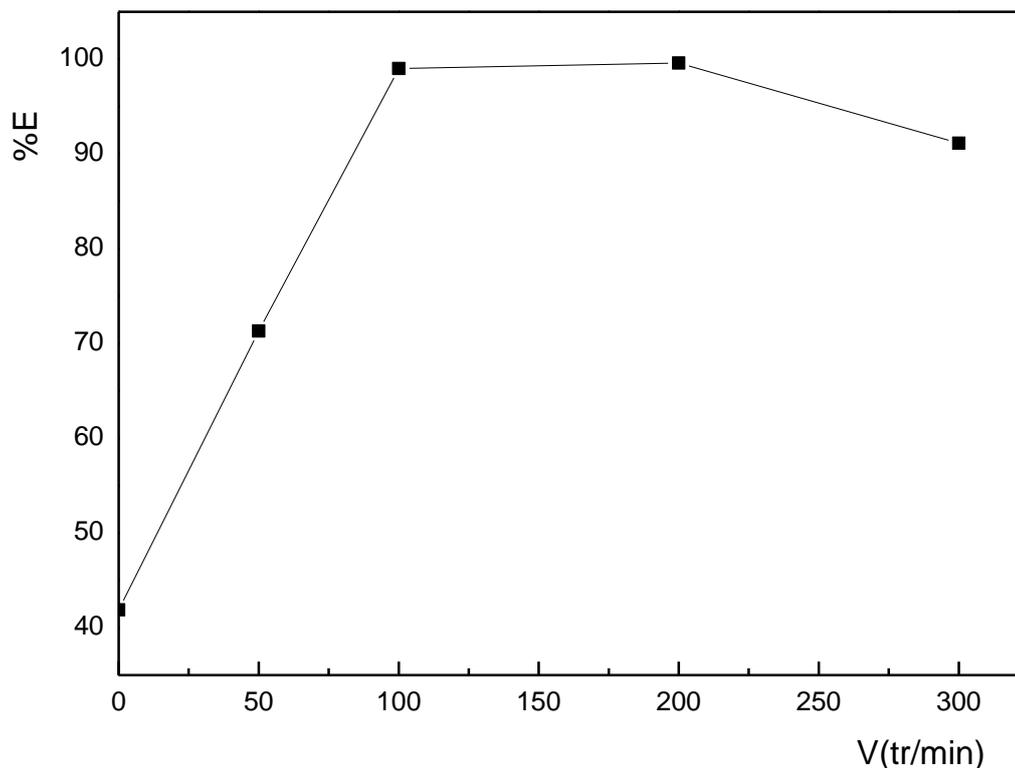
Les figures V-14 et V-15 , montrent que le taux d'extraction croit rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale, et commence à se stabiliser à partir d'une vitesse de 100 tr/min. Les faibles rendement observées pour des vitesses d'agitation de 0 -50 tr/min sont dues à une

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.



**Figure V-14 :** Variation du taux d'extraction de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.  $m=0,2$  g,  $pH_i=6,6$ ,  $t=60$  min et  $[D2EHPA] = 0,2$ g/ml.



**Figure V-15 :** Effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage d'extraction du BM.  $m=0,2$  g,  $pH_i=6.6$ ,  $t=60$  min et  $[D2EHPA] =0,2$ g/ml.

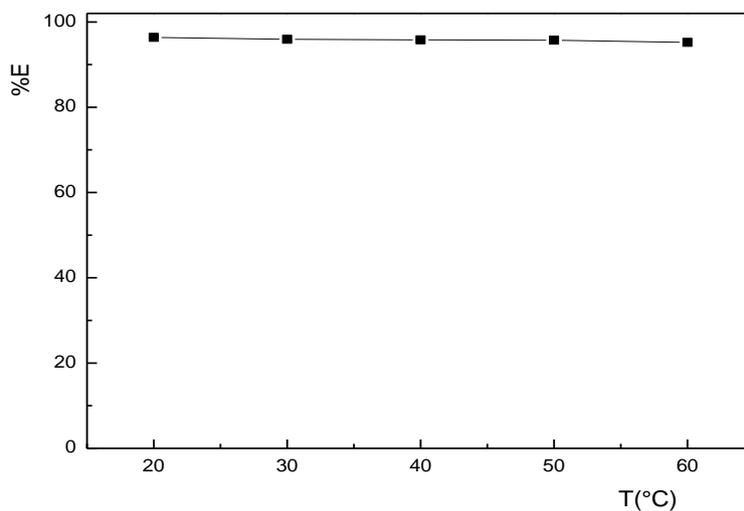
### V. 2. 7. Effet de la température

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'adsorbat 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'adsorbat.

L'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption a été évalué en faisant varier la température de 20 à 60°C.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'extraction de bleu de méthylène, des échantillons de 0.2g de la résine XAD4 imprégnée par 0.2g/ml de D2EHPA sont mis en contact avec des solutions de 10ppm de bleu de Méthylène en solution aqueuse a

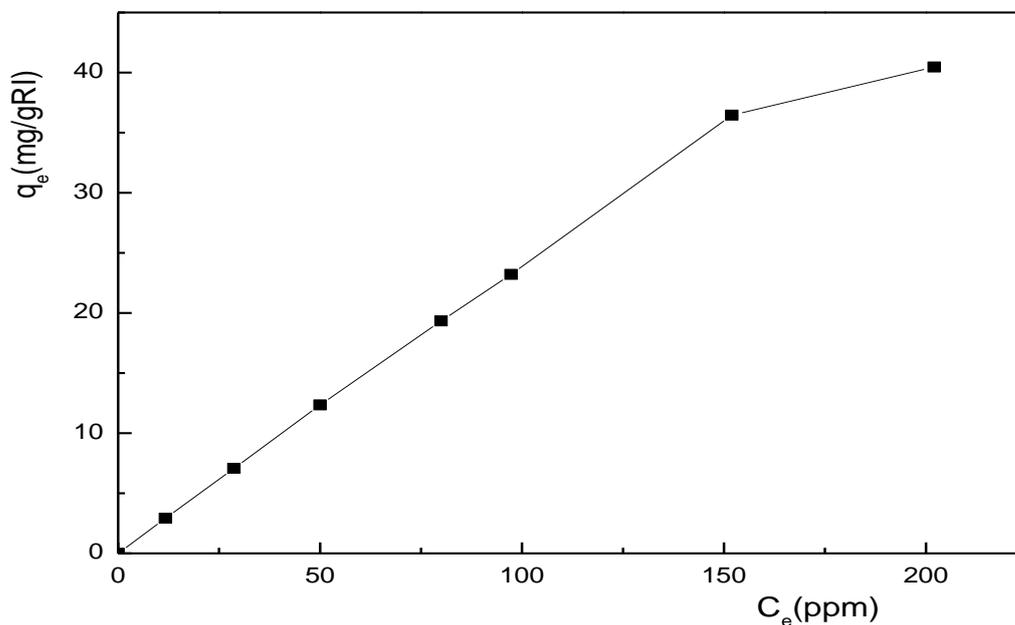


**Figure V-16 :** Influence de la température sur le pourcentage d'extraction de bleu de méthylène.  $m=0,2$  g,  $pH_i=6.6$ ,  $t=60$  min et  $[D2EHPA] = 0,2$ g/ml.

Les résultats obtenus, présentés par la figure V-16, montre que la température n'a pas d'influence sur le rendement d'élimination de bleu de méthylène.

### V. 3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de bleu de méthylène ont été étudiées pour le système XAD4- D2EHPA. La figure V-17 reporte la quantité de bleu de méthylène adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de la concentration de BM en solution à l'équilibre ( $C_e$ ) à la température ambiante.



**Figure V-17.** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la résine XAD4-D2EHPA.

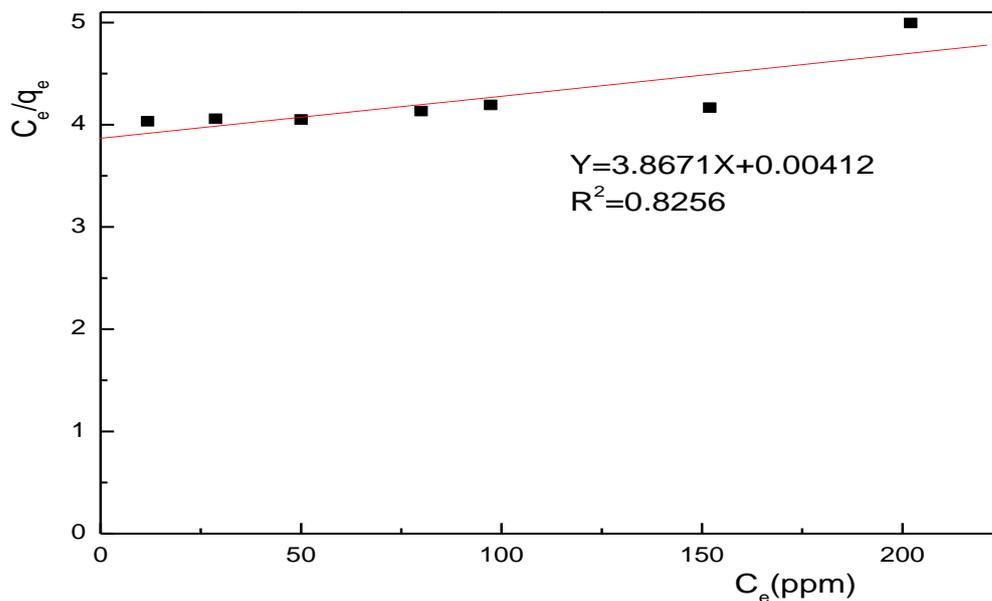
Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant sans atteindre la saturation. C'est une isotherme de type L selon la classification de Giles et al.

### 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 bleu de méthylène (figure V-18) montre une légère linéarité ( $R^2=0.8256$ ), ce qui confirme que cette adsorption satisfait légèrement 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.



**Figure V-18 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

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

Adsorbant	La pente	$q_m$ (g/g RI)	$R^2$
XAD4-D2EHPA	3,867	0,2585	0,825

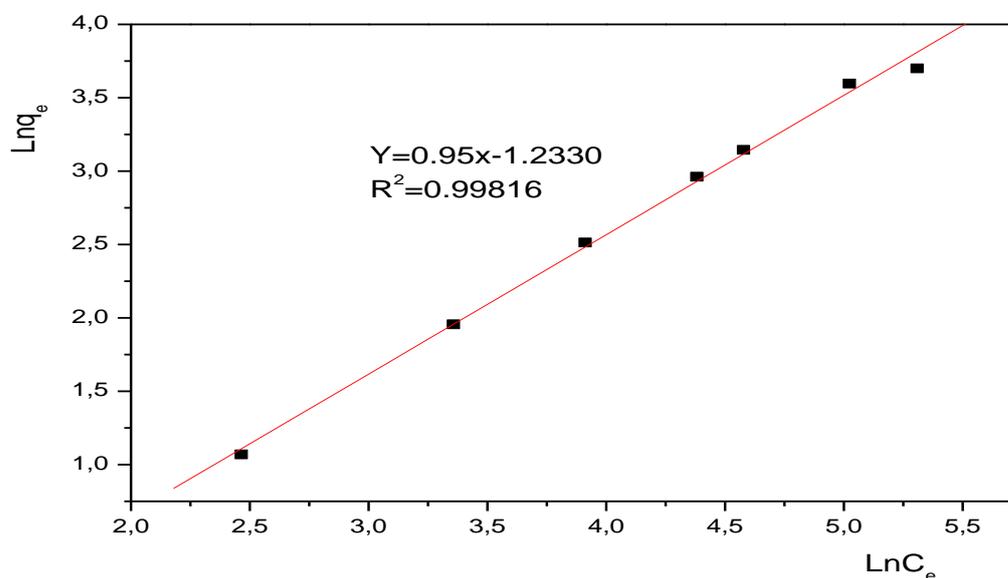
### V.3.2. Isotherme de Freundlich

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 bleu de méthylène sur la résine imprégnée est une droite dont la pente est  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$  (Figure V-19). 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 bleu de méthylène par la résine XAD4-D2EHPA

Adsorbant	$1/n$	$K_F$	$R^2$
XAD4-D2EHPA	0,95	0.291	0,998



**Figure V-19 :** 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 0,998.

Au vu des valeurs obtenues des  $R^2$ , il apparaît clairement que l'extraction de bleu de méthylène par la résine XAD4-D2EHPA obéit au modèle de Freundlich. Cela suggère que l'adsorption de bleu de méthylène sur la surface de la résine imprégnée est une adsorption multicouche.

#### V.4. Analyse des résultats du plan Box-Benhken

Les résultats des expériences du plan Box-Behnken obtenus sont représentés dans le Tableau V.5.

Tableau V.5. : La matrice d'expériences du plan Box-Benhken et les réponses expérimentales et prédites par le modèle.

Essais	X1([BM]i)ppm	X2( $m_{adsb}$ )(g/L)	X3(pH)	Reponses prédite	Reponses expérimentale
1	1(100)	1(10)	0(4)	92.32	97.2874
2	0(55)	0(5.5)	0(4)	97	97.0423
3	-1(10)	1(10)	0(4)	95	99.0348
4	-1(10)	0(5.5)	-1(2)	66.96	63.4689
5	1(100)	0(5.5)	-1(2)	36.06	31.6409
6	1(100)	-1(1)	0(4)	38.86	34.8262
7	0(55)	0(5.5)	0(4)	97	97.2341
8	0(55)	0(5.5)	0(4)	97	97.1100
9	0(55)	1(10)	-1(2)	75.8	75.2458
10	0(55)	-1(1)	-1(2)	25.08	33.5224
11	-1(10)	-1(1)	0(4)	68.58	63.5937
12	-1(10)	0(5.5)	1(6)	95.16	99.5893
13	0(55)	1(10)	1(1)	107.92	99.4722
14	0(55)	-1(1)	1(1)	78.76	79.3063
15	1(100)	0(5.5)	1(1)	93.66	97.1479

L'analyse des résultats de la présente étude, montre que le taux d'extraction du BM varie de 31 à 99%. Ceci confirme l'influence des facteurs retenues à savoir le pH, mads et [BM]<sub>i</sub>.

#### V.4.1. Validation du model

Dans les plans d'expériences le modèle mathématique relie la réponse aux facteurs qui l'influence, et afin d'avoir une bonne réponse plusieurs conditions doivent être vérifiées.

##### a) Le model global

L'analyse de la régression du modèle indique que les carrés des moyennes des modèles sont supérieurs aux carrés des moyennes des résidus (Tableau 3). Par ailleurs, les rapports de Fisher indiquent une valeur de 17.93, correspondant à une probabilité  $p=0.003$ . D'après ces résultats, nous pouvons conclure que le modèle exprime de fortes significativités vis à vis de la réponse expérimentale ( $p<0.05$ ), Ce qui confirme que le modèle est satisfaisant [105].

En effet, la statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de probabilité P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

**Tableau V.6 :** Analyse de la variance du modèle et défaut d'ajustement pour le rendement d'extraction

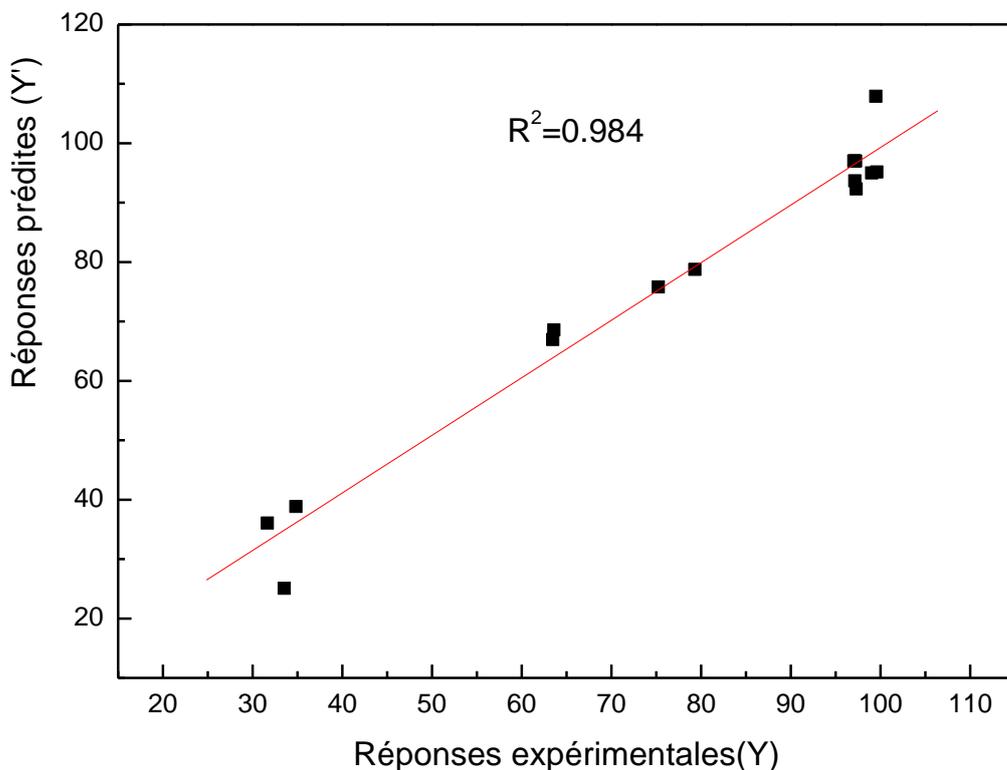
Source	Degrés de liberté (DL)	Somme des carrés ajusté(SC)	Somme des carrés moyenne(SCM)	Valeur de F	Valeur de P
Modèle	9	9320.23	1035.58	17.93	0.003
Inadéquation de l'ajustement	3	288.83	96.28	*	*
Erreur pure	2	0.00	0.000		
Total	14	9609.07			

**b) Coefficient de corrélation**

L'efficacité d'ajustement globale est exprimée par le coefficient de corrélation  $R^2$ . Dans la présente étude, le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) du model est égal à 0.97, ce qui signifie qu'uniquement 3% des variations ne sont pas expliquées par le model. De plus, la valeur du coefficient de corrélation ajusté est de l'ordre de  $R^2$  ajusté =0.9158, ce qui est assez suffisant pour confirmer la haute significativité du model, sachant que le coefficient  $R^2$  ajusté représente la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) après élimination des termes (coefficients) inutiles du model. En effet, un modèle contenant beaucoup de termes inutiles (non significatifs) aura une valeur du  $R^2$  ajusté très inférieure à celle du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) [106].

Les valeurs de  $R^2$  et de  $R^2$  ajusté nous permettent d'affirmer l'adéquation du modèle choisi.

Ce résultat est confirmé par la représentation graphique (figure V-20) des réponses expérimentales et celles prédites par le modèle, qui montre une forte corrélation entre les deux.



**Figure V-20** : Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales.

### C) Effet des facteurs

L'analyse de la variance de la régression des coefficients consiste à analyser l'impact des variables (X1, X2, X3) à  $p < 0.05$ , afin de déterminer le degré d'influence des facteurs étudiés sur le taux d'extraction du bleu de méthylène.

Les valeurs de P sont utilisées comme un moyen pour vérifier la signification de chaque coefficient, ce qui indique aussi l'intensité d'interaction de chaque paramètre. Plus la valeur de P est petite ( $p < 0.05$ ), plus le coefficient du paramètre est significatif.

**Tableau V.7 :** Estimation des coefficients de régression du modèle polynôme de second degré.

Termes	Coefficient	Valeur de F	Valeur de p
Constante	97.00	22.11	0.000
X1	-8.10	-3.01	0.030
X2	19.97	7.43	0.001
X3	21.45	7.98	0.000
X1X1	-11.12	-2.81	0.0371
X2X2	-12.19	-3.08	0.027
X3X3	-12.92	-3.27	0.022
X1X2	6.76	1.78	0.136
X1X3	7.35	1.93	0.111
X2X3	-5.39	-1.42	0.215
R <sup>2</sup>	97%		
R <sup>2</sup> ajusté	91.58%		

- **Effets linéaires**

Les résultats obtenus, montrent que les trois facteurs X1 (concentration initiale du BM), X2 (masse d'adsorbant) et X3 (pH) influent significativement sur le taux d'extraction du BM avec une probabilité de l'ordre de  $p < 0.05$  :

-Les facteurs X3, X2 ont un effet positif de l'ordre de 21.45, 19.97 respectivement avec des probabilités de l'ordre de 0 et 0.001 respectivement.

-Le facteur X1 influe lui aussi significativement avec une probabilité 0.03, mais avec un coefficient négatif de l'ordre de -8,10.

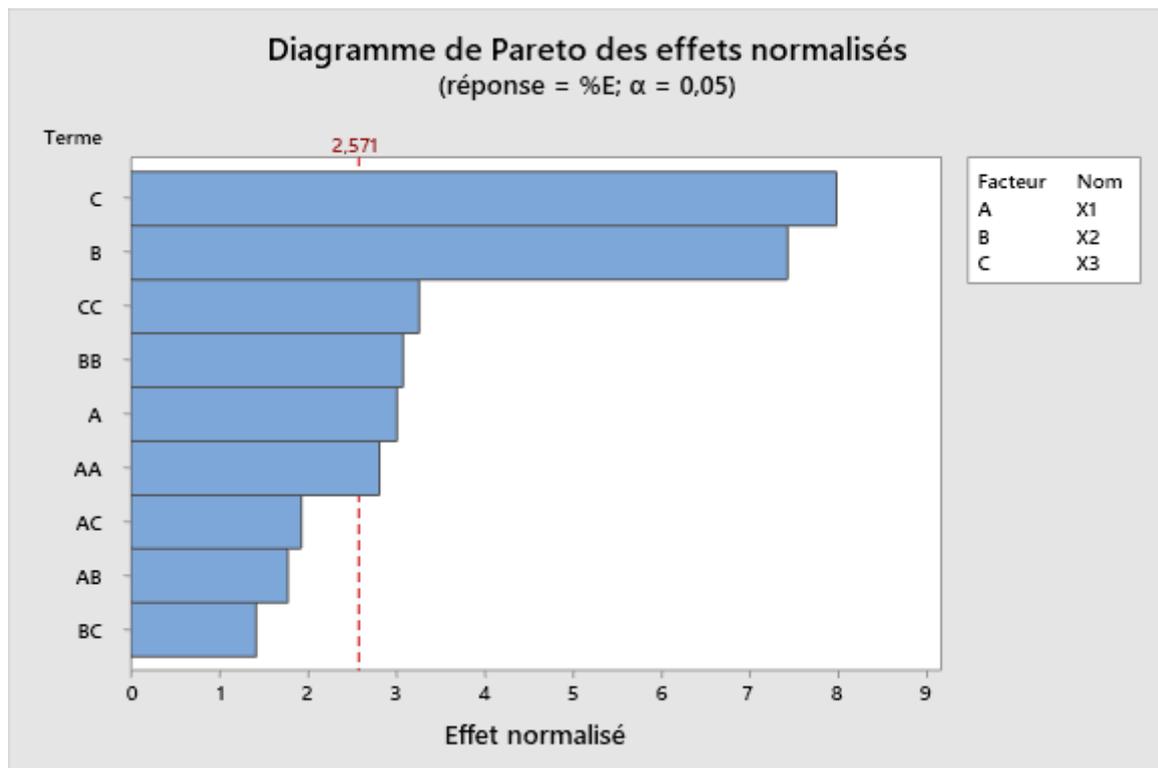
- L'effet d'interactions

L'analyse des résultats montre que toutes les interactions  $X_1X_2$  ( $[BM]_i-M_{ads}$ ),  $X_1X_3$  ( $[BM]_i-pH$ ),  $X_2X_3$  ( $M_{ads}-pH$ ) ne sont pas significatives sur le taux d'extraction, ( $p>0.05$ ).

- L'effet quadratique

Les résultats obtenus, montrent que les trois effets quadratiques  $X_1^2$  ( $[BM]_i-[BM]_i$ ),  $X_2^2$  ( $M_{ads}-M_{ads}$ ),  $X_3^2$  ( $pH-pH$ ) sont significatifs sur le rendement d'extraction, avec une probabilité de  $p<0.05$  mais avec des effet négative sur la réponse. Ce résultat relève l'importance des facteurs  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  sur l'élimination du BM.

Ces effets (linéaires, quadratique et d'interaction) sont confirmés sur le diagramme de Pareto.



**Figure V-21** : Diagramme de Pareto des effets normalisés.

### V.4.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique postulé utilisé avec le plan de Box- Behnken, à trois facteurs, est un modèle de second degré. Le modèle mathématique opté, pour BM, est représenté par l'équation :

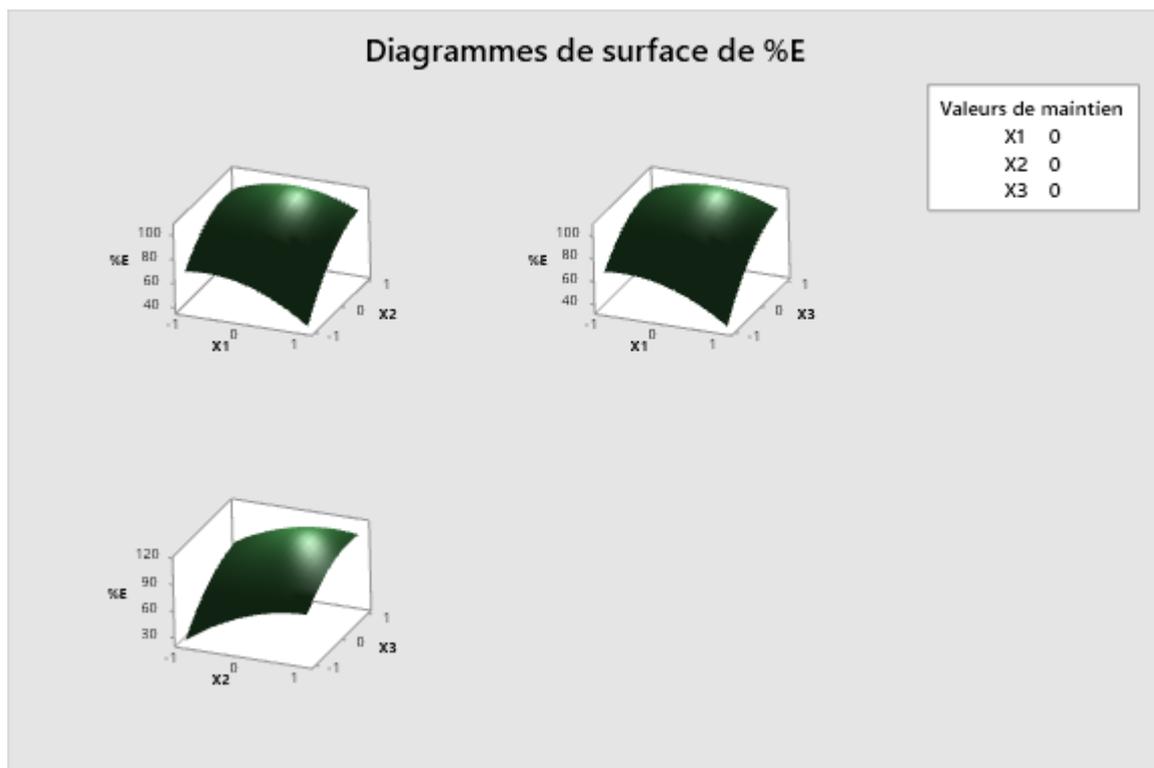
$$Y = 97 - 8.10 X_1 + 19.97X_2 + 21.45X_3 - 11.12X_1X_1 - 12.19X_2X_2 - 12.92X_3X_3 + 6.76X_1X_2 + 7.35X_1X_3 - 5.39X_2X_3 \quad (V.1)$$

Après élimination des effets d'interactions jugés non significatifs dans l'analyse précédente, ce qui permettra de manipuler plus facilement cette expression réduite tout en gardant une qualité d'ajustement quasiment similaire, l'équation du modèle devient :

$$Y = 97 - 8.10X_1 + 19.97X_2 + 21.45X_3 - 11.12X_1X_1 - 12.19X_2X_2 - 12.92X_3X_3 \quad (V.2)$$

### V.4.3. Courbe surface de réponse

Le logiciel Minitab produit des surfaces de réponse en trois dimensions (3D), en deux dimensions (2D) et des parcelles de contour (contour plots). Ces surfaces permettent de montrer la variation du taux d'extraction du BM en fonction de deux paramètres tout en maintenant le troisième constant. Les résultats des interactions entre les deux variables indépendantes et la variable dépendante sont représentés sur la figure V-22.



**Figure V-22** : Surface de réponse pour les différentes interactions sur le rendement d'extraction.

#### V.4.4. Paramètres optimaux

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions expérimentales qui aboutissent à une maximisation du taux d'élimination du BM.

Les conditions optimales prédites par le plan Box-Benhken afin d'avoir un rendement de 100% sont donnés dans le tableau suivant.

**Tableau V.8** : Condition optimales d'extraction du BM.

Variabes	Valeur critique	Valeur réelle
X1([BM] <sub>i</sub> ) (ppm)	0.0707	58.18
X2(mads) (g/l)	0.6767	8.545
X3 (pH)	0.7171	6

---

# Conclusion générale

---

L'objectif de notre travail consiste dans une première partie à étudier le procédé de l'imprégnation de la résine amberlite XAD-4 par l'acide Di (2 ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et à étudier l'isotherme d'adsorption de cet extractant. Dans la deuxième partie nous avons appliqué la résine imprégnée XAD4-D2EHPA, après sa caractérisation par l'infra-rouge, dans le processus d'élimination du bleu de méthylène (BM) tout en optimisant expérimentalement les paramètres du procédé (à savoir : le pH du milieu, la masse de l'adsorbant, la concentration initial du BM, la vitesse d'agitation, le temps de contact adsorbant-adsorbat et la température) et à étudier les isotherme d'adsorption du BM. Enfin dans la troisième partie nous avons essayé de modéliser et d'optimiser le processus d'élimination du BM par la méthodologie des surfaces de réponses en particulier par le plan Box-Benhken.

Les résultats de cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Une grande capacité de rétention ( $0.88 \text{ g/g}_{\text{RV}}$ ) de la résine XAD4 vis-à-vis du D2EHPA pour une concentration en extractant supérieur à  $0,1 \text{ g/ml}$  dans la solution d'imprégnation.
- 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.
- 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 adoptée (méthode sèche).
- L'isotherme d'adsorption du D2EHPA sur la résine XAD-4 est simulée très correctement par le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation  $R^2=0.989$ .
- L'immobilisation de l'extractant D2EHPA sur la résine XAD-4 produit un support polymérique macroporeux XAD4-D2EHPA hautement efficace pour l'extraction de bleu de méthylène sous les conditions opératoires optimale : pH supérieur à 5 ; vitesse d'agitation de l'ordre de  $250 \text{ rpm}$  ; milieu initiale dilué ; temps de contact supérieur à 40 minute.
- Les isothermes d'adsorption du BM sur la résine XAD4-D2EHPA sont décrites de manière satisfaisante par les modèles de Freundlich avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de l'ordre de  $0.998$ .

- L'analyse statistique des résultats de modélisation du processus d'élimination du BM par le plan d'expérience box-Behnken montrent que le modèle est satisfaisant et montre une forte corrélation entre les réponses expérimentales et celles prédites par le modèle.
- Les conditions optimales prédites par le plan Box-Benhken pour un rendement d'extraction de l'ordre de 100% sont : 58.18 ppm, 8.54 g/l et 6 pour les facteurs retenus X1 (concentration initiale en BM), X2 (masse d'adsorbant), X3(pH du milieu) respectivement.

**Références bibliographiques**

- [18] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse de doctorat Université de Strasbourg, France, (2011).
- [19] S. E. Chitour, « Physico Chimie des Surfaces », 1ère Ed. Opu (1992).
- [20] 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).
- [21] P. ATKINS, L. JONES, « chimie moléculaire, matière, métamorphose », université De Boeck, (1998).
- [22] Manceau A, Marcus M.A, 3ZA/'%MTAMURA N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Rev. Mineral. Geochem., 49, 341-428 (2002).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] H. P. lavackava, « 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).
- [27] O. BOURAS, « Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat, Université Limoges, (2003)
- [28] D. Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonit modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Université FARHAT ABBAS Setif 1, mémoire Magister, (2014).
- [29] 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).

- [30] L. Boumeziren, D. Boubekeur, « adsorption des colorants par les résines fonctionnalisées ». Mémoire de master en génie chimique, université de Bejaia, (2018).
- [31] 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).
- [32] 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).
- [33] Stephen Inbaraj B, Chiu C.P, Chen B.H, Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). *Bioresour. Technol.*, 99, 1026–1035 (2008).
- [34] Ramesh A, Lee D.J, Wong J.W, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbent. *J. Coll. Int. Sci.*, 291, 588-592, (2005).
- [35] N. BOUZIDI, Article, « Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson », (2012).
- [36] Ubago Perez R, Carrasco Marin F, Fairen Jimenez D, Moreno Castilla, Granular C and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones. *Microp. Misop. Mater.* 2006, 92, 64-70.
- [37] Limousin G, Gauder G.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V, Krimissa M, Sorption isotherms: a review in physical bases, modelling and measurement. *Appl. Géochem.* 2007, 22, 275-294.
- [38] Tóth J, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations. *J. Colloid, Int, Sci.* 1995, 163, 299-302.
- [39] Karimi-Lotfabad S, Pickard M.A, Gray M.R, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil. *Environ, Sci, Technol.* 1996, 30, 1145-1151.
- [40] Smith J.A, Jaffe P.R, Chiou C.T, Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1167-1172.

- [41] Groisman L, Rav-Acha C, Gerstl Z, Mingelgrin U, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. *Appl. Clay. Sci.* 2004, 24 (3-4), 159-166.
- [42] R.E. Treybal, « Mass transfert operation », 3ème édition, Mc graw – Hill Book Company, (1984).
- [43] J. M. Zachara, CE. Cowan and C.T. Resh, « Sorption of divalent metals on calcite ».
- [44] 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).
- [45] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, *Journal of Hazardous Materials* (2007).
- [46] 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).
- [47] W. J. Weber, P. M Mc Ginley et L. E. Katz, « Sorption in subsurface systems cocept, models and effects on contaminant fate and transport ». *Water Reseach*, 25(499), (1991).
- [48] Y. Önal, « Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste Apricot ». *Journal of Hazardous Materials B137* (2006).
- [49] G. BAUDET, M. MORIO, Rapport, « méthodes de valorisation des kaolins », (1974).
- [50] V. Fierro at al. *Microporous and Mesoporous Materials* (2007).
- [51] 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).
- [52] 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).
- [53] F. Meinck, « Les eaux résiduaires industrielles » 2ème édition, Masson Paris, (1977).
- [54] Q.H. Fan, D.D. Shoa, J. Hu, W.S. Wu, X.K. Wang. « Comparison of Ni<sup>2+</sup> sorption to bare and ACT-graft attapulgites: effect of pH, temperature and foreign ions, *Sur. Sci* ». (2008).
- [55] 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).
- [56] L. Bacha. L. Aichiou. Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse. Mémoire de master. Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2016/2017).

- [57] S. Kushwaha, H. Soni, V. Ageetha, P. Padmaja. «An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution», *critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43, p 443–549, (2013).
- [58] E. Koller. « Génie chimique », Edition Dunon, (2001).
- [59] Fonctionnalisation de la résine. Document. Université Tlemcen.
- [60] R. E. Louis, G. Duyckaents, *J Radioan Nucl Ch*, 90 (1985).
- [61] D. Muraviev, L. Ghantous, M. Valient, « *React Funct Polym* », 38, (1998).
- [62] R. Navarro Mendoza, T.I. Saucedo Medina, A. Vera, M. Avila Rodrigu, « *Solvent Extr Ion Exc* », 18(2) (2000).
- [63] M. Kabay, A. Demirircioglu, A. Ikinci, M. Yuksel, M Saglam, M. Streat, M. Aksay, *Ind Eng chem*, (34) 6 (1998).
- [64] M.A. Didi, A. Elias, L. Modeleuse, A. Azouz, M attou, *Science et technologie*.
- [65] A. Gundogdu, C. Duran, H. B. Senturk, L. Elci et M. Soylak, « *Acta Chim. Slov* », 54 (2007).
- [66] W. B. Yang, A. Li, J. Cai, G. Meng, Q. Zhang, *Chemistry*, 49(2006).
- [67] 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).
- [68] T.Aouat, «Extraction des métaux lourds par les résines Amberlite XAD modifiées».
- [69] 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).
- [70] S. Aitali, « Amélioration des Propriétés Extractives Des Résines Imprégnées Etude et Application ». mémoire de magister en génie des procédés ; université Farhat Abbas de Setif.
- [71] Ruey, Shin Juang, *Proc Nach. Sci. Conc. ROA*, 23, (1999).
- [72] S. James. Fritz, « *Analytical solid - phase extraction* », (1999).

- [73] 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).
- [74] P. Chevallier, « Collection sciences de l'environnement ». Québec. Télé- universite, (1995).
- [75] K. Yoshizuka, Y. Sakomoto, Y. Baba, K. Ionne, *Hydrometallurgy*, 23 (1990).
- [76] K. Takeshita, K. Watanabe, Y. Nakano et M. Watanabe, « *Hydrometallurgy* », 70 (2003).
- [77] K. Yoshizuulka, Y. Sakomoto, Y. Baba et R. Kalir, « *Hydrometallurgy* », 11 (1983).
- [78] A. Elias, L. Rodeleuser, A. Azzouz, M. Attou, *Hydrometallurgy*, 40 (1996).
- [79] J. A. Marinsky, Y. Marcus, « *Ion Exch and Solv extraction* », New York, 13 (1997).
- [80] Y. Guan, X. Y. Wu, « *Ion Exchange and absorption* », 6 (1990).
- [81] H. Hommel et A.P. Legrand, « *React. Polym* », 1 (1983).
- [82] I. Villaescusa, V. Salvado, J. de Pablo, M. Valiente et M. Aguilar.
- [83] M. Rovira, J. L. Cortina, J. Arnaldos et A. M. Sastre, « *Solvent Extr. Ion* » 17 (1999).
- [84] José S, Rojo F, Rodr, Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. *J. Hazard. Mater.* 2009, 164, 182–194.
- [85] Giles C.H, Smith D, Huitson A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Coll. Int. Sci.* 1974, 47, 755-765.
- [86] Yavuz O, Altunkaynak Y, Guzel F, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water. Res.* 2003, 37, 948-952.
- [87] L.MingSun.F. Meunier. adsorption, aspect théorique, Edition Techniques de l'Ingénieur, J 2730, mars (2003).
- [88] J. Goupy, revue de statistique appliquée, Tome 38, 4, 5-44, 1990.
- [89] G. Sado, M. CH. Sado ; « plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité », Edition Afnor, 2000.
- [90] J. Goupy, L. Creighton, « Introduction aux plans d'expériences » 3 ième Ed, Dunod, 2006.

- [91] J.Goupy, « Les plans d'expériences », Revue MODULAD, 2006.
- [92] J.Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences », Techniques de l'ingénieur , R 275, 2000.
- [93] Benoist D., Tourbier Y., Germain-Tourbier S. (1994) : Plans d'expériences : Construction et analyse. Edition : Technique & Documentation-Lavoisier.paris:32p.
- [94] N. Kabay, O. Solak, M. Arda, U. Topal, M. Yuksel , A. Trochimczuk , M. treat, « React & Funct Polym », 64 (2005).
- [95] Narin, M. Tuzen, M. Soylak, « Talanta », 63 (2004).
- [96] N. Kabay, M. Dimircioglu, H. Ekithat, Y.Mehmet Saglam et M.Steat, « React. Funct.Polym », Vol.38 , (1998).
- [97] 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).
- [98] L. Rodehuser, P. R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J. Delpuech, « Solvent Extr Ion Exc », 10(1992).
- [99] T. Tanaka, K. Tsuzuki, « Chemical organic matter in secondary treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and TiO<sub>2</sub> catalyst ». Water Science and Technology, 43(2001).
- [100] M. Rovira, J. L. Cortina, J. Arnaldos et A. M. Sastre, « Solvent Extr. Ion » 17 (1999).
- [101] J L. Cortina et N. Miraller, M. Aguilar et A. Sastre, « Solvent Extraction and Ion Exchange », 21(1993).
- [102] J. L. Cortina et N. Miraller, « Reactive and Functional Polymers », 15(1997).
- [103] M. Hesse, H. Meier et B. Zeeh, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ». Ed. Masson (1997).
- [104] O. BOURAS "propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat, Université Limoges, (2003).
- [105] Fei, C. Y., Salimon, J. & Said, M. (2010). Optimisation of urea complexation by Box-Behnken design. Sains Malays, 39 (5), 7

- [106] Karam, S 2004 : Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de Doctorat de Electronique des hautes fréquences et optoélectroniques, faculté de des Sciences et Techniques.

## **Résumé :**

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption d'un colorant polluant fréquemment présent dans les effluents industriels, le bleu de méthylène, sur une résine Amberlite XAD4 imprégnée par un extractant organophosphorique le D2EHPA. Des études cinétiques ont été réalisées pour estimer la capacité de rétention de ce colorant. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les résines imprégnées sont de bons adsorbants qui présentent des caractéristiques d'adsorption favorables à l'élimination de bleu de méthylène. Ensuite nous avons essayé de modéliser et d'optimiser le processus d'extraction du bleu de méthylène à partir d'un milieu aqueux par la méthodologie de surface de réponse (MSR), par le plan d'expérience Box-Behnken.

**Mots clés :** colorant de textile, Bleu de méthylène, résine imprégnée, D2EHPA, adsorption, cinétique.

## **Abstract**

The objective of this work is to study the adsorption capacity of a polluting dye frequently present in industrial effluents, methylene blue, on an Amberlite XAD4 resin impregnated with an organophosphoric extractant D2EHPA. Kinetic studies have been carried out to estimate the retention capacity of this dye. The experimental results obtained show that the impregnated resins are good adsorbents that have favorable adsorption characteristics for the elimination of methylene blue. Then we tried to model the process of extraction of methylene blue from an aqueous medium by the response surface methodology (MSR), by the Box-Behnken experimental design.

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