

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

**Préparation des membranes polymères modifiées par
un extractant. Application à l'élimination des colorants
en solutions aqueuses.**

Préparé par :

M. HOGGARI MOHAMMED ELAMIN.

Mlle. MAMOU MERIEM.

Membres de jury d'évaluation :

M. BAKACHE Younes	Président	MAA	Univ. Adrar
M. OUAZINE Louanas	Encadreur	MCB	Univ. Adrar
M. KHELIFI Omar	Examineur	MCB	Univ. Adrar

Année Universitaire : 2020/2021

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne populaire et démocratique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAYA - ADRIAR

BIBLIOTHÈQUE CENTRALE

Service de recherche bibliographique

N°.....B.C/S.R.B//U.A/2021

جامعة احمد دراية - ادرار

المكتبة المركزية

مصلحة البحث الطوبوغرافي

الرقم.....م.م.ب.ب.ب / م.ج.أ / 2021

شهادة الترخيص بالإيداع

OUAZINE Louanas

انا الأستاذ(ة):

المشرف على مذكرة الماستر.

الموسومة بـ: Préparation des membranes polymères modifiées par un extractant. Application à l'élimination des colorants en solutions aqueuses

من إنجاز الطالب(ة): HOGGARI Mohammed Elamin

و الطالب(ة): MAMOU Meriem

كلية: Faculté des Sciences et de la Technologie

القسم: Département d'Hydrocarbures et Énergies Renouvelables

التخصص: Génie Chimique

تاريخ تقييم / مناقشة: 22/06/2021

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
ولإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والإلكترونية (PDF).

- امضاء المشرف

06 جويلية 2021

ادرار في
مساعد رئيس القسم:-



و. خليفة عمر
رئيس قسم المحردات والطاقات المتجددة
بكلية العلوم والتكنولوجيا

Remerciements

Cette mémoire été réalisé dans laboratoire de université «Ahmed Draya. Adrar ».

En premier nous remercions « Allah » le tout puissant pour nous avoir donnée la volonté , le courage , la santé de faire cette travail et pour tous les 5 année passée .

Nous remercions « Dr OUAZINE LOUNAS » pour avoir accepté de nous encadré et pour des conseil et son aide tout la période de préparation de mémoire. Plus nous remercions « M. ISHAK BOUKHETACH » ingénieur de labo .

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents {BOUALEM et FATIMA}, à ceux qui
sont ma raison d'être et qui ont offert toute leur vie pour moi,
par leurs sacrifices pour mon bonheur et la réussite dans mes
études.

À ma grand-mère {MA SELMA} Rahimaha Allah

Ma chère sœur {IBTISAME}

Mes chers frères {MOHEMMED ELHADI et MUSTAFA}

À toute ma famille

À mon collègue {MOHEMMED ELMINE} et toute son
famille

À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes
études

À toute mes amies.

MERIEM

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents {MEBROUK et MILOUDA}, à ceux
qui sont ma raison d'être et qui ont offert toute leur vie pour
moi, par leurs sacrifices pour mon bonheur et la réussite dans
mes études.

Ma chers frère {AYOUB }

À toute ma famille

À ma collègue {MERIEM} et toute sa famille

À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes
études

À toute mes amies.

MOHAMMED ELAMIN

Liste des tableaux

Chapitre I :Généralités Sur Les Colorants

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissants.	7
--	----------

Chapitre II :Généralités sur les membranes

Tableau II.1 : Nom, abréviations et formule chimique de différents polymères constitutifs de membranes organiques.	22
---	-----------

Tableau II.2 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille.	23
--	-----------

Chapitre III: Les plans d'expérience

Tableau III.1 : Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs.	38
---	-----------

Tableau III.2 : Analyse de la variance et calcul de la valeur du F_{obs} .	41
---	-----------

Chapitre IV : Méthodes et Matérielles

Tableau IV.1 : Les différents produits utilisés avec leurs propriétés.	44
---	-----------

Tableau IV.2 : Les valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.	49
--	-----------

Tableau IV.3 : Matrice d'expériences	50
---	-----------

Chapitre V : Résultats et Discussion

Tableau IV.1 : Principales bandes IR et leurs types de vibration de la membrane M8 avant et après adsorption du rouge cibacrone.	55
---	-----------

Tableau V.2 : les résultats obtenus des capacités d'adsorption.	57
--	-----------

Tableau V.3 : Les coefficients du modèle obtenus à partir de la matrice de Yates.	57
--	-----------

Tableau V.4 : Les capacités d'adsorption expérimentales et estimées ave le modèle.	58
---	-----------

Tableau V.5 : Test de Student pour la signification des effets	59
---	-----------

Tableau V.6 : Tableau ANOVA et calcul de la valeur de F_{obs} .	60
--	-----------

Liste des figures

Chapitre I : Généralités Sur Les Colorants

Figure .I.1 : Structure de colorant azoïque.	7
Figure .I.2 : Structure de colorant anthraquinonique.	8
Figure .I.3 : Structure de colorant indigoïde.	8
Figure .I.4 : Structure de colorant xanthène.	8
Figure .I.5 : Structure de colorant phtalocyanine.	8
Figure .I.6 : Structure de colorant nitré.	9
Figure .I.7 : Structure de colorant triphénylméthane.	9
Figure .I.8 : Structure de colorant acide ou anionique.	10
Figure .I.9 : Structure de colorant basique.	10
Figure .I.10 : Structure de colorant réactifs.	11

Chapitre II : Généralités sur les membranes

Figure II.1 : Schéma représentatif d'une membrane [6].	21
Figure II.2 : Schéma représentatif des membranes symétriques : (a) membrane symétrique microporeuse (b) membrane symétrique dense.	24
Figure II.3 : Représentation schématique d'une membrane composite [18].	25
Figure II.4 : Diagramme de phase d'un système polymère-solvant-non-solvant.	28

Chapitre IV : Méthodes et Matérielles

Figure IV.1 : Formule développée du rouge cibacrone.	45
Figure IV.2 : Formule développée de l'aliquat-366	45
Figure IV.2 : Schéma de protocole utilise pour préparation de membrane à base de PSF.	46
Figure IV.3 : Les solutions filles de différentes concentrations	48
Figure IV.3 : Les solutions filles de différentes concentrations	48

Chapitre V : Résultats et Discussion

Figure V.1 : Des membranes préparées.	53
Figure V.2 : Diffractogramme RX de membrane pure M8	54

Figure V.3 : Spectre IRTF de la membrane 8 avant et après l'adsorption. **55**

Figure V. 4 : La courbe d'étalonnage de la concentration de colorant CR **56**

Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	(mg.L ⁻¹)
A	Absorbance	---
R²	Facteur de corrélation	---
T	test de Student	---
M	masse de l'adsorbant	(g)
Q	la capacité d'adsorption	(mg/g)
C_A	La concentration d'une espèce à retenir dans la solution	---
C_P	La concentration de la même espèce dans le perméat.	---
A	la perméabilité	(m/s.Pa)
J_P	Le flux de perméat	(m/s)
P_m	pression transmembranaire	(Pa)
Q_P	Débit de perméat	(L/h)
S	La surface effective de la membrane	(m ²)
z_i⁰	Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental	---
z_k	Facteurs contrôlables (variables réelles)	---
β	Coefficient du modèle mathématique adopté	---
ε	Le terme d'erreur	---
m_p	La masse du polymère	(mg)

Liste des abréviations

abréviation	Signification
CR	Rouge cibacrone
PSU	Polysulfone
THF	Tétrahydrofurane
DMF	N.N Diméthylformamide
Aliquat-336	Chlorure de triméthyl-octylammonium
SCEL	La somme des carrés des écarts à la liaison
SCER	La somme des carrés des écarts résiduels
SCET	La somme des carrés des écarts totale
CML	Le carré moyenne associe à SCEL
CMR	Le carré moyenne associe à SCER
UV-VIS	La spectroscopie ultraviolet-visible
SPC	sous-produits de chloration
THM	trihalométhanes
DCO	la demande chimique en oxygène

Sommaire

Remerciements	I
Dédicaces	II
Liste des tableaux	IV
Liste des figures	V
Nomenclature	VII
Liste des abréviations	VIII
Sommaire	IX
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités Sur Les Colorants

I.1. Introduction	5
I.2. Définition de colorant	6
I.2.1. Teintures	6
I.2.2. Pigments	6
I.3. Structure chimique des colorants	6
I.4. Classification des colorants selon la constitution chimique	7
I.4.1. Les colorants azoïques	7
I.4.2. Les colorants anthraquinonique	7
I.4.3. Les colorants indigoïdes	8
I.4.4. Les colorants xanthène	8
I.4.5. Les colorants phtalocyanines	8
I.4.6. Les colorants nitrés et nitrosés	9
I.4.7. Les colorants triphénylméthanes	9
I.5 Classification des colorants selon le domaine d'application	9
I.5.1 Colorants acides ou anioniques	9
I.5.2. Colorants basiques ou cationiques	10
I.5.3. Colorants réactifs	11
I.6. Les colorants et leur impact environnemental	11

I.7. Toxicité des colorants	11
I.7.1. Les dangers à long terme	11
I.7.2. Les dangers évidents	12
I.8 Procédés de traitement des colorants	13
I.8.1. Méthodes physiques	13
I.8.1.1. Adsorption	13
I.8.1.2. Filtration membranaire	14
I.8.1.3. Coagulation/floculation	14
I.8.2. Méthodes chimiques	14
I.8.3. Méthodes biologiques	15
I.9 Utilisation et application des colorants	15
I.10. Conclusion	16
I.11. Références bibliographiques	17

Chapitre II : Généralités sur les membranes

II.1. Introduction	20
II.1.1. Historique	20
II.1.2. Définition de membrane	21
II.2. Classification des membranes	21
II.2.1. Selon leur matière chimique	21
II.2.1.1. Membrane Organique	21
II.2.1.2. Membrane Inorganique	23
II.2.1.3. Membrane Hybride	23
II.2.2 Selon leur porosité	23
II.2.2.1. Membrane poreuse	24
II.2.2.2. Membrane dense	24
II.2.3. Selon leur morphologie	24
II.2.3.1. Membrane symétrique (isotrope)	24
II.2.3.2. Membrane asymétrique ou anisotrope	25

II.2.3.3. Membrane composite	25
II.3. Les caractéristiques des membranes	25
II.3.1. Seuil de coupure	25
II.3.2. Sélectivité	26
II.3.3. La perméabilité	26
II.4. Le mécanisme de formation des membranes par inversion de phase	27
II.4.1. Précipitation par immersion	27
II.4.2. Précipitation par évaporation du solvant	27
II.4.3. Précipitation à partir de la phase vapeur	27
II.4.4. Précipitation par évaporation contrôlée	27
II.4.5. Précipitation thermique	28
II.5. Principe de la méthode d'inversion de phase et par immersion précipitation	28
II.5.1. Préparation de la solution homogène	28
II.5.2. Séparation des phases	29
II.5.3. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée	29
II.5.3.1. Choix du polymère	29
II.5.3.2. Système solvant / non-solvant	30
II.5.3.3. Composition de la solution polymère	30
II.5.3.4. Composition du bain de coagulation	30
II.6. Conclusion	30
II.7. Référence bibliographique	31

Chapitre III : Les plans d'expériences

III.1. Introduction	34
III.2. Historique	34
III.5.6. Variable réduite centrée	34
III.4. L'intérêt des plans d'expériences	34

III.5. Définitions	34
III.5.1. Facteur	35
III.5.2. Niveaux	35
III.5.3. Domaine expérimental	35
III.5.4. Réponse	35
III.5.5. Interaction	35
III.5.6 Variable réduite centrée	35
III.5.7. Matrice d'expériences	36
III.6. Notion de modèle mathématique	36
III.7. Notion de régression linéaire	37
III.8. Plans factoriels complets 2^k	37
III.8.1. La matrice des essais par l'algorithme de Yates	38
III.8.2. Calcule des effets et des interactions	38
III.9. Test de signification des effets et validation du modèle	39
III.9.1. Tests de signification des effets	40
III.9.2. Analyse de la variance (Validation du modèle linéaire)	40
III.9.2.1. Le tableau de l'analyse de variance « ANOVA »	41
III.9.3. Coefficient de détermination-coefficient de corrélation	41
III.10. Conclusion	42
III.11. Références bibliographiques	43
Chapitre IV : Matérielles et méthode	
IV.1. Matériels utilisés	44
IV.2. Produits chimiques	44
IV.2.1. Adsorbant et adsorbat utilisé	46
IV.3. Préparation des membranes à base de PSF	46
IV.4. Caractérisation des membranes	46
IV.4.1. Analyse texturale (DRX)	46
IV.4.2. Analyse infrarouge (FTIR)	47

IV.5. Préparation des solutions de colorant et de la courbe d'étalonnage	47
IV.6. Le test d'adsorption	48
IV.7. Application du plan factoriel 2^3 à la modélisation de l'adsorption d'un colorant par les membranes préparées	49
IV.7.1. Les facteurs étudiés	49
IV.7.2. Les niveaux des facteurs et le domaine d'étude	49
IV.7.3. La matrice des expériences	50
IV.7.4. L'équation du modèle	51
IV.8. Références bibliographiques	52
Chapitre V : Résultats et discussion	
V.1. Les Membranes obtenues	53
V.2. Caractérisation des membranes	53
V.2.1. L'analyse texturale DRX	54
V.2.2. L'analyse infrarouge (FTIR)	54
V.3. Application des membranes à l'adsorption du colorant rouge	56
V.3.1. La courbe d'étalonnage de la concentration de rouge cibacrone	56
V.3.2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences	57
V.3.2.1. Calcul des coefficients du modèle	57
V.4. Analyse statistique	58
V.4.1. La signification des effets	58
V.4.1.1. Calcul de la variance	58
V.4.1.2. Test de Student	59
V.4.2. Analyse de la variance et validation du modèle	59
V.4.3. Le coefficient de détermination (coefficient de régression) R^2	60
Conclusion générale	61

Introduction générale

L'industrie du textile est reconnue polluante, puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays [1].

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie [2]. Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer les effluents pollués tel que : la coagulation, la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [3].

Les techniques de séparation par des membranes à base de polymère sont devenues aujourd'hui importantes dans l'industrie. Ces techniques se trouvent principalement dans les secteurs pharmaceutiques, chimiques, biotechniques, et de l'environnement.

L'objectif de ce travail est la préparation des membranes polymères modifiées par un extractant, dont l'application sera l'élimination des colorants en solutions aqueuses et la modélisation par l'application de la méthode du plan d'expériences du phénomène d'adsorption, étape préalable à l'étude de la perméabilité. L'adsorbant choisi est des membranes préparées à partir d'un polymère polysulfone (PFS) par la méthode d'inversion de phase. L'efficacité de ces membranes sera analysée par rapport à leur efficacité adsorptive en utilisant le chlorure de triméthylammonium (Aliquat-336) comme extractant.

Introduction générale

Ce travail est composé de cinq chapitres. Les deux premiers chapitres concernent respectivement des généralités sur les colorants et les membranes et le troisième chapitre concerne les plans d'expériences. Le quatrième chapitre décrit les matériels et les méthodes de préparation des membranes ainsi que la procédure de modélisation par un plan factoriel 2^3 . Tandis que, le dernier chapitre sera consacré aux résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Finalement, en termine ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] C. Derradji. Traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas. Sétif (2012).
- [2] A. Abdessemed. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Magister en chimie, Université Mentouri. Constantine (2009).
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 629–641.

Chapitre I :
Généralités Sur Les colorants

Chapitre I : Généralités Sur Les colorants**I.1. Introduction**

Les découvertes archéologiques ont montré que l'art de la teinture et par conséquent la connaissance des colorants remonte aux périodes les plus reculées de la préhistoire [1]. La longue histoire des matières colorantes aconnues deux périodes, séparées par une année très importante : L'année 1856. Pendant la première, période les colorants utilisé s'étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes: Végétal, animal et minéral. Ils étaient, peu nombreux : une trentaine environ dont les noms des plus importants est l'indigo pour les bleus. La garance, l'orseille, la cochenille et le kermès pour les rouges, violets et bruns. La gaude, le safran et les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes. Le campêche pour les noirs.

L'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants est celle qui vit naître, en Grande-Bretagne, le premier colorant de Synthèse : La Mauvéine, découvert par William Henry Perkin [1,2]. Peu après ce fut en France, la découverte de la Fuchsine en 1959. Dès lors les synthèses se succédèrent rapidement. Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, aura mine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphtalène, etc.).

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. et les colorants azoïques sont majoritaires. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Dés études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physico chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels.

I.2. Définition de colorant

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration [3,4]. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat [4]. Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés: textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques, etc.

Les colorants sont subdivisés en deux grandes classes en se basant sur leurs solubilités à savoir les teintures et les pigments.

I.2.1. Teintures

Avantages que : matière colorante sous forme de poudre, de couleur ou noir, soluble dans les solvants et les substrats.

I.2.2. Pigments

Avantages que : matière colorante sous forme de poudre, de couleur, blanc ou noir, insoluble dans les solvants et les substrats.

I.3. Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques.

En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants.

Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

1. Le groupement chromophore

Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azo benzène, le triphénylméthane et l'anthraquinone (**tableau 2.1**).

2. Le groupement auxochrome

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support (**tableau I.1**). Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit bathochrome. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde (vers l'infra-rouge).

Cependant, l'effet est dit hypsochrome, si la fréquence d'absorption est augmentée et l'absorption se déplace alors vers les petites longueurs d'onde (vers l'ultra-violet).

L'association, dans une molécule de colorant organique, entre des chromophores et des auxochromes donne un chromogène

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissants

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.4. Classification des colorants selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [5].

I.4.1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

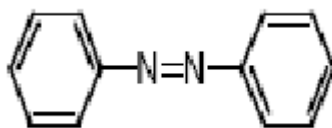


Figure I.1 : Structure chimique de colorant azoïque.

I.4.2. Les colorants anthraquinonique

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau qui noniquesur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

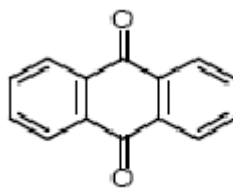


Figure I.2 : Structure chimique de colorant anthraquinonique.

I.4.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

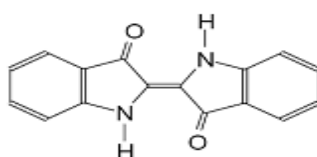


Figure I.3 : Structure chimique de colorant indigoïde.

I.4.4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

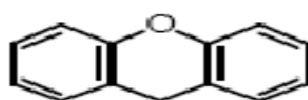


Figure .I.4 : Structure chimique de colorant xanthène.

I.4.5. Les colorants phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

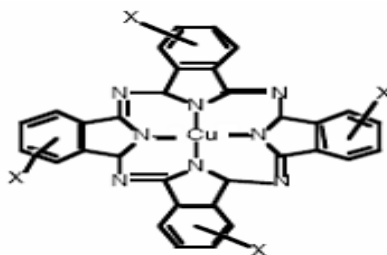


Figure I.5: Structure chimique de colorant phtalocyanine .

I.4.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

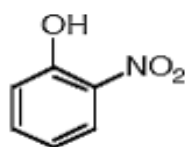


Figure .I.6 : Structure chimique de colorant nitré.

I.4.7. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

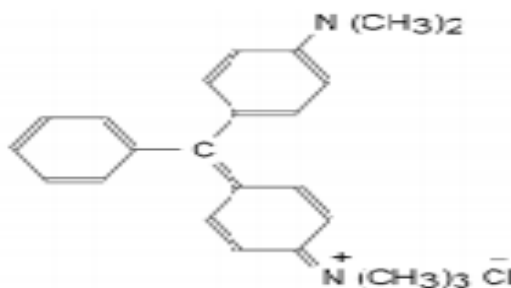


Figure .I.7 : Structure chimique de colorant triphénylméthane.

I.5 Classification des colorants selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisser (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. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes ; les plus importants sont :

I.5.1 Colorants acides ou anioniques

La plus grande classe des colorants répertoriés dans le Colour Index est connue sous le nom de colorant acide (~2300 colorants acides cités dont ~40 % sont de production

courante). Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorant est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert).

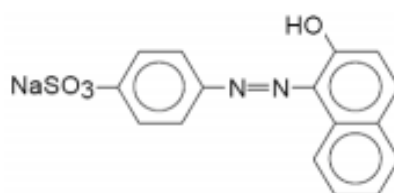


Figure .I.8 : Structure chimique de colorant acide ou anionique.

I.5.2. Colorants basiques ou cationiques

Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. Ils représentent environ 5% des colorants listés dans le colour Index.

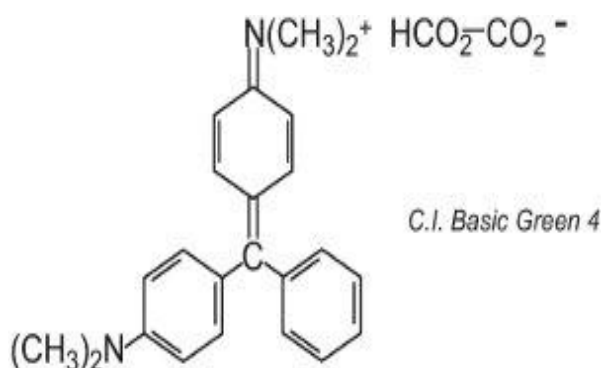
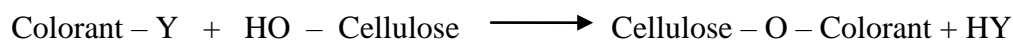


Figure .I.9 : Structure chimique de colorant basique.

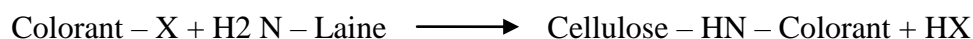
I.5.3. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Leur molécules contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction avec :

Les groupes hydroxyle de la cellulose :



les groupes amine de la laine ou du polyamide :



La plupart (80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phthalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

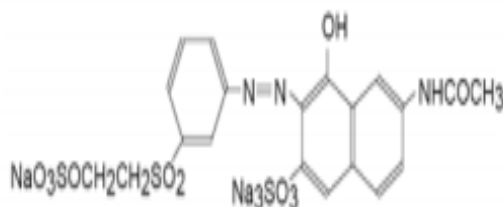


Figure I.10 : Structure chimique de colorant réactifs.

I.6. Les colorants et leur impact environnemental

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [6]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.7. Toxicité des colorants

I.7.1. Les dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- les aromatiques sont plus persistants que les alcanes ;
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;

- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

La bioaccumulation : Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérogène pour les azoïques (Brown, 1993) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L⁻¹.

Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [7].

I.7.2. Les dangers évidents

Eutrophisation : Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tels que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants.

Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à

l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [8].

I.8 Procédés de traitement des colorants

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70 %) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutées dans les sections qui suivent.

I.8.1. Méthodes physiques

I.8.1.1. Adsorption

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [9,10].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [11].

I.8.1.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [12], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [13]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [14]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [15], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

I.8.1.3. Coagulation / floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [16]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I.8.2. Méthodes chimiques

Une fois que les processus biologiques perdent leur efficacité, sont généralement appliquées Les techniques d'oxydation chimique est appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables

et ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- **les procédés classiques d'oxydation chimique**
- **les procédés d'oxydation avancée** : sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :
- **Cl₂**: est un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- **O₃**: C'est un oxydant très puissant avec à peu près les mêmes caractéristiques que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le principal problème de l'utilisation de cet oxydant est son instabilité et donc la nécessité de le produire sur site.
- **O₂**: Il est considéré comme un oxydant modéré, le coût acceptable de ce procédé le rend fréquemment sélectionné.
- **H₂O₂**: l'un des matériaux oxydants les plus appropriés et recommandés pour une variété de processus, il est utilisé avec ou sans catalyseur. Cependant, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits des organisations.

I.8.3. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [17,18]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

I.9 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [19] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;

- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.10. Conclusion

Les colorants organiques synthétiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (automobile, chimie, papeterie, bandes textiles, etc.). Les statistiques indiquent que ces polluants posent des problèmes importants et des risques potentiels et des risques à long terme pour les humains, les animaux et les plantes. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement impliqués, leurs produits métaboliques provoquent des maladies comme le cancer.

I.11. Références bibliographiques

- [1] H. Zollinger. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments. VCH Publishers. New York (2003), pp. 1-6, 92-100.
- [2] K. Hunguer. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Ed. Wiley-VC, Cambridge (2003) pp. 1-6.
- [3] M. Mioque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz. Abrégé de chimie organique, tome 2, Ed. Masson. Paris (1990), pp. 206-208.
- [4] A. Guillemonat, C.J. Traynard. Chimie organique, tome 2, Ed. Armond Colin, Paris (1970), pp. 161-166
- [5] E. Guivarch. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée «Electro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-la Vallée (2004).
- [6] H. Zollinger. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VC (1991).
- [7] S. Saaidia. Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage. Mémoire Doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba (2018).
- [8] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science (2011), vol. 24, n° 3, 209-238.
- [9] S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollars, G.D. Fowler. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol (1997), 173-180.
- [10] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan. Dye removal using low cost adsorbents, Water Sci. Technol (1997), 189-196.
- [11] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res (1987), 375-377.
- [12] J.S. Taylor, E.P. Jacobs. Water treatment membrane processes. New York (1996). McGraw-Hill, pp. 9.1-9.70.
- [13] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, (1990), 257-277.
- [14] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele. Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ. Sci. Technol, (2003), 3733-3738.

- [15] C. Anselme, E.P.Jacobs. Water treatment membrane processes, New York (1996), McGraw Hill Mallevalle,. 401-1087.
- [16] S. Papic, N.Koprivanac, A.L.C.Bozic, Removal of reactive dyes from waste water using Fe (III) coagulant, Color. Technol, (2000), 352-358.
- [17] M. Adosinda, M.Martins, L.Nelson, A.J.D.Silvestre, M.J.Queiroz, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, Chemosphere, (2003), 967–973.
- [18] C. López, A.G.Valade, B.Combourieu, I.Mielgo, B.Bouchon, J.M.Lema. Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by exsitu ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, Anal. Biochem, (2004), 135–149.
- [19] N. KHELLOUL. Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc, étude de l'influence de différentes substances. Mémoire de magister. Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem (2011).

Chapitre II :
Généralités sur les membranes

Chapitre II : Généralités sur les membranes

II.1. Introduction

Les procédés membranaires sont utilisés dans le domaine de la séparation dans plusieurs domaines, grâce au développement de matériaux et de techniques de mise en œuvre des membranes. On les retrouve notamment dans différents secteurs industriels tel que l'industrie chimique, pharmaceutique, agroalimentaire, textile, production d'eau potable, traitement des eaux usées, etc. Plusieurs raisons permettent de justifier l'essor des techniques membranaires à savoir, la sévérité croissante de la réglementation sur la protection environnementale et la course vers des technologies moins énergivores. Les procédés membranaires sont intéressants car ils présentent un triple avantage vis-à-vis des technologies conventionnelles concurrentes (distillation, séparation, extraction...). En effet, ils sont particulièrement économes en énergie, ils ne nécessitent aucun ajout décomposé chimique pouvant conduire à un traitement aval et ils sont plus rapides, plus efficaces et facilement adaptables.

II.1.1. Historique

Au cours des 40 dernières années, les membranes ont évolué d'un outil de laboratoire à un produit industriel ayant un impact technique et commercial important. Historiquement, la première apparition des membranes était en 1930 par William Elford qui a développé la première membrane de filtration qu'il a utilisé dans le domaine médical [1], la découverte séminale a transformé la séparation par membrane d'un laboratoire à un procédé industriel au début des années 1960 [2]. Le système d'approvisionnement en eau potable en Allemagne et a il leurs en Europe était sévèrement dégradé à cause des raids aériens. Il y avait donc un besoin urgent d'une alternative efficace et de filtres pour tester la sécurité de l'eau, donc, pour cette raison, les procédés membranaires ont été utilisés pour la première fois dans le domaine industriel et ont offert des solutions de rechange plus classiques pour la purification et la séparation (distillation, évaporation, adsorption, extraction et chromatographie) [3].

La période entre 1960 et 1980 a entraîné un changement majeur dans la technologie membranaire, dans cette période, plusieurs procédés de formation et de séparation membranaire ont été développées, et des recherche sont été réalisées pour améliorer les performances des membranes.

En 1980, la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse et les membranes à gaz ont été établis dans de grandes usines dans le monde entier [2].

II.1.2. Définition de membrane

Le mot membrane provient du mot latin << membrana >> qui signifie une peau [4]. Une membrane est définie comme une barrière semi perméable et sélective, séparent deux compartiments, elle laisse passer les constituants ayant une taille plus petite que les pores de la membrane ou ayant un potentiel chimique supérieur à la phase réceptrice sous l'action d'une force motrice de transfert physique (pression) ou chimique (concentration), alors que les constituant ayant une taille plus grands ont retenus par la membrane[5], elle est donc caractérisée principalement par le diamètre des particules, la taille de ses pores et la masse molaire d'une molécule retenu [5]. Le résultat du passage de la solution entre l'entrée et la sortie de la membrane par une différence de pression est défini comme suit :

- ✓ **Le rétentat** : Contient les molécules ou particule retenue par la membrane.
- ✓ **Le perméat** : Contient les molécules qui ont traversé la membrane.

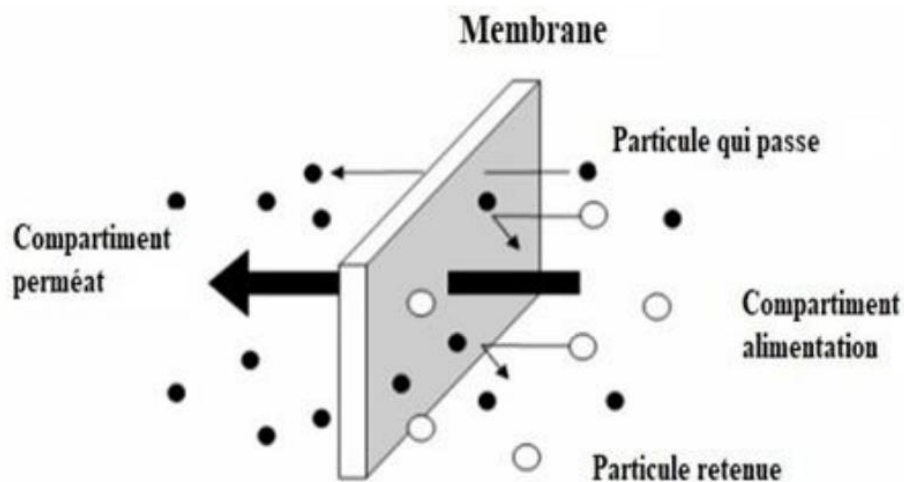


Figure II.1 : Schéma représentatif d'une membrane [6].

II.2. Classification des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie.

II.2.1. Selon leur matière chimique

Selon la nature des matériaux dont elles sont composées, on distingue trois types des membranes

II.2.1.1. Membrane Organique

Elles sont formées principalement à base de matériaux polymères [7], elles sont connu une large utilisation dans différent domaine de l'industrie et généralement beaucoup plus dans les stations de dessalement, elles sont caractérisées par une structure asymétrique

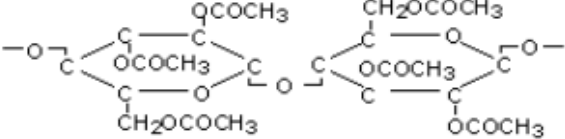
hétérogène dont l'un des polymères est utilisé comme support et un autre présente la couche active de la membrane. Les membranes organiques connues pour leur résistance à des températures élevées 70/80°C et leur gamme d'utilisation dans des pH varie entre 2 et 12,90%. Les membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées généralement de matériaux organiques.

Les polymères constitutifs des membranes sont représentés dans Le tableau (II.1).

Les plus utilisés sont le fluorure de polyvinylidène, le polysulfone et l'acétate de cellulose [5,7,8].

Tableau II.1 : Nom, abréviations et formule chimique de différents polymères constitutifs de membranes organiques.

Nom	Abréviations	Formule chimique
Polyethersulfone	PES	
Polysulfone	PSU	
Polyvinylpyrrolidone	PVP	
Polystyrène	PS	
Polyethyleneglycol	PEG	
Polyamide Aromatique	PA	
Fluorure de Polyvinylidène	PVDF	

Acétate de Cellulose	AC	
----------------------	----	--

II.2.1.2. Membrane Inorganique

Elles sont constituées de matériau inorganique ou céramique, composées d'un support macroporeux à base d'Alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux. Par meilleurs avantages, une durée de vie largement supérieure à celle les membranes organiques, une résistance élevée à la température et une résistance chimique et thermique élevées, ce qui les rend utilisable dans l'industrie et le domaine environnemental, mais leur coût élevé limite leur utilisation dans l'industrie généralement.

II.2.1.3. Membrane Hybride

Ce type de membrane est récent permis l'assemblage des matériaux organiques et inorganiques, ce type de membrane est connu pour des propriétés physiques et chimiques importantes, une sélectivité et un débit élevé. Les matériaux hybrides sont classés en deux classes selon les liaisons qui lient les deux phases organique et inorganique [9].

Classe 1 : caractérisé par des liaisons électro statiques de Van Der Waals ou les liaisons hydrogène, donc de liaison physique.

Classe 2 : présente des interactions covalentes ou ion-covalentes entre les parties organiques et inorganiques, donc de liaison chimique.

II.2.2. Selon leur porosité

Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides d'une membrane. Même s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits de géométrie bien définie. La plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés. Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leurs tailles [11].

Tableau II.2 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille.

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	< 2 nm	2-5 nm	>50 nm

II.2.2.1. Membrane poreuse

Ce type de membrane se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires [10]. Elles ont des structures mésoporeuses et/ou macroporeuses. Les tailles des molécules et le principal facteur déterminant la perméabilité de ce type de membranes.

II.2.2.2. Membrane dense

Des membranes dont l'espace libre entre les chaînes du polymère des matériaux qui les composent est voisin de 1\AA soit donc de l'ordre de la taille d'une molécule d'eau. Ces membranes consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère [12].

Le passage à travers une membrane dense, provoque les trois étapes successives [13] :

- ✓ Une solubilisation à la surface de la membrane ;
- ✓ Une diffusion dans la matrice membranaire ;
- ✓ Une dissolution à l'autre surface de la membrane.

La diffusion des solutés dépendra donc de leur diffusivité et de leur solubilité à travers la membrane (on pourra donc séparer des solutés de même taille si ces paramètres diffèrent entre eux) [13].

II.2.3. Selon leur morphologie

La morphologie de la membrane se rapporte à la quantité, la taille et la distribution des pores dans toute la structure de la membrane.

II.2.3.1. Membrane symétrique (isotrope)

Une membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une morphologie sensiblement uniforme sur toute leur épaisseur. Elle peut être dense (absence de pores) ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [14].

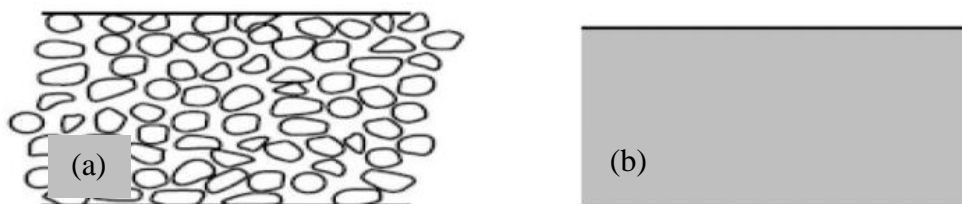


Figure II.2 : Schéma représentatif des membranes symétriques : (a) membrane symétrique microporeuse (b) membrane symétrique dense.

II.2.3.2. Membrane asymétrique ou anisotrope

La membrane asymétrique ou anisotrope a une porosité et une morphologie variable le long de son épaisseur [15]. Elle présente deux parties distinctes :

- ✓ La peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane [16].
- ✓ La sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique : elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 %.

II.2.3.3. Membrane composite

Elle est constituée d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différentes porosités. La membrane composite comporte deux types de couches : les couches actives (couche filtrante) et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques [17].

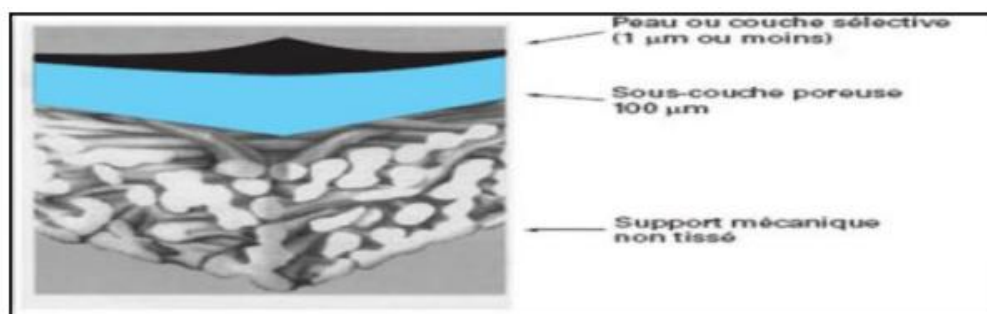


Figure II.3 : représentation schématique d'une membrane composite [18].

II.3. Les caractéristiques des membranes

Les caractéristiques des membranes doivent répondre à trois catégories d'exigences : l'efficacité de séparation, un flux élevé et une bonne résistance. Les membranes peuvent être caractérisées par leur porosité, l'épaisseur de la couche filtrante et le diamètre moyen de leurs pores.

II.3.1. Seuil de coupure

Le seuil de coupure d'une membrane est défini généralement par la masse molaire dont 90 % des solutés sont retenus par la membrane [21], donc plus ce dernier est faible plus la membrane a la capacité de retenir de petites molécules, il est mesuré en g/mol ou Dalton, le seuil de coupure est lié principalement aux différents critères de la membrane, tels que, la taille des pores, la charge et le degré d'hydratation [20].

II.3.2. Sélectivité

La sélectivité est définie par un taux de rétention T_R , elle dépend essentiellement de la nature et la structure d'une membrane [20].

$$T_R = 1 - C_p/C_A \quad (\text{II.1})$$

Où :

C_A : La concentration d'une espèce à retenir dans la solution ;

C_P : La concentration de la même espèce dans le perméat.

Le taux de rétention T_R nous renseigne sur la sélectivité de la membrane, ainsi si :

$T_R = 0$: Le soluté n'est pas retenu par la membrane ;

$T_R = 100$: Le soluté est totalement retenu par la membrane ;

$0 < T_R < 100$: Le soluté est partiellement retenu par la membrane.

II.3.3. La perméabilité

Le principe de la perméabilité d'une membrane se définit par son aptitude à laisser passer un fluide à travers la membrane par une différence de pression entre l'entrée et la sortie d'une membrane [20].

La perméabilité des membranes poreuse dépend de la taille des espores alors que pour les membranes denses dépend de la nature chimique d'une membrane [22].

Elle est définie comme suit :

$$A = J_p/\Delta P_m \quad (\text{II.2})$$

Où :

A : la perméabilité (m/s.Pa) ;

J_P : Le flux de perméat (m/s) ;

ΔP_m : La différence de pression transmembranaire (Pa).

Le flux de perméat est le rapport entre le débit volumétrique de perméat et la surface de la membrane :

$$J_P = Q_p/S \quad (\text{II.3})$$

Tel que :

Q_p : Débit volumétrique de perméat (L/h) ;

S : La surface effective de la membrane (m²) ;

Si on remplace l'équation de flux de perméat dans la première équation on obtient [20] :

$$A = Q_p/S\Delta P_m \quad (\text{II.4})$$

II.4. Le mécanisme de formation des membranes par inversion de phase

Dans le but d'une bonne séparation, plusieurs techniques sont appliquées pour préparer des membranes synthétiques à partir de matériaux inorganiques et organiques, parmi eux on trouve l'inversion de phase.

C'est un processus par lequel un polymère est converti de manière contrôlée d'un état liquide à un état solide. Souvent, la solidification commence par passer d'un à deux états liquides (mélange liquide-liquide). À un certain moment pendant la séparation des phases, la phase liquide (la phase polymère) se solidifie de sorte qu'un solide se forme.

L'inversion de phase peut être décrite par précipitation par immersion ou séparation de phase induite thermiquement, par évaporation et par contact avec la vapeur [23].

II.4.1. Précipitation par immersion

L'inversion de phase avec précipitation par immersion est la méthode de préparation de membrane la plus largement utilisée. Un polymère plus un solvant (solution de polymère) est coulé sur un support plat puis immergé dans un bain de coagulation contenant un non-solvant. En raison de l'échange de solvants et de non-solvants, une précipitation a lieu. Le polymère doit être soluble dans le mélange de solvants. La combinaison de la séparation de phase et du transfert de masse affecte la structure de la membrane.

II.4.2. Précipitation par évaporation du solvant

Un film d'une solution qui contient un polymère et un solvant volatil est étendu sur un support et placé dans une atmosphère inerte. La formation de la membrane sur vient lors qu'il y a solidification du polymère suite à l'évaporation du solvant.

II.4.3. Précipitation à partir de la phase vapeur

Un film d'une solution, qui contient un polymère et un solvant, est placé dans une atmosphère constituée de la vapeur saturée d'un non-solvant avec le solvant de la solution. Le non-solvant est une substance dans laquelle le polymère est insoluble. Puisque l'atmosphère est saturée en solvant, le solvant présent dans le film ne peut s'évaporer. Cependant, comme il n'y a pas de non-solvant dans le film, celui-ci diffuse à travers le film et provoque éventuellement la précipitation du polymère et ainsi la formation de la membrane

II.4.4. Précipitation par évaporation contrôlée

Pour cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant. Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son

évaporation provoque une augmentation des concentrations en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane.

II.4.5. Précipitation thermique

Une solution qui contient un polymère dissous est refroidie, ce qui provoque une séparation de phase et la formation de la membrane.

II.5. Principe de la méthode d'inversion de phase et par immersion précipitation

Pour former une membrane polymère qui doit passer par les étapes suivantes :

II.5.1. Préparation de la solution homogène

La préparation d'une solution de polymère homogène nécessite l'utilisation d'un composé qui solubilise le polymère. La solubilisation des polymères se produit lorsque les interactions attractives entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère sont plus fortes que les interactions attractives des chaînes de polymère entre elles. Les interactions des différentes molécules du polymère, du solvant et du non-solvant ont des interactions physiques de type van der Waals, pont hydrogène et apolaire.

La composition de la solution homogène est déterminée à l'aide du diagramme de phase du système polymère-solvant-non-solvant (**figure II.4**). Sur le diagramme de phase, deux zones distinctes sont présentes. Une première zone où le mélange est présente sous forme de solution homogène (une seule phase) et une deuxième zone où le liquide est une solution hétérogène (deux phases différentes).

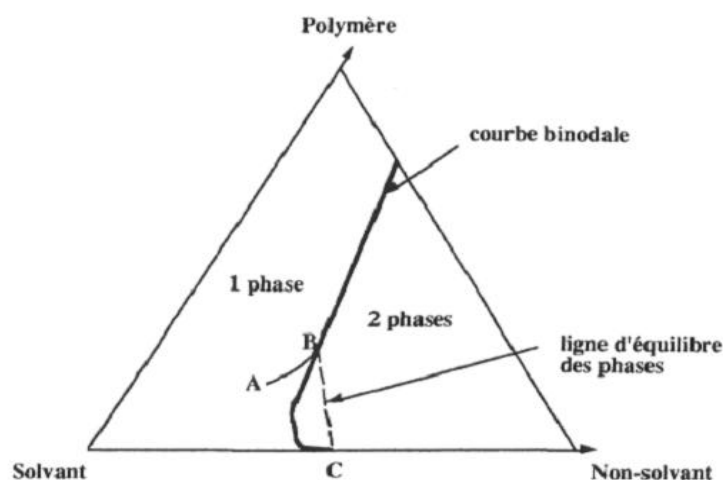


Figure II.4 : Diagramme de phase d'un système polymère-solvant-non-solvant.

Ces deux zones sont séparées par une courbe appelée la courbe binodale. Habituellement, la gamme de composition de la zone à une seule phase (homogène) est plus restreinte lorsque la température est basse. Par conséquent, la composition de la solution de départ doit être choisie dans la première zone où il y a une seule phase [19].

II.5.2. Séparation des phases

Lors de la préparation des membranes par la technique de précipitation par immersion, la séparation des phases et par conséquent la formation de la membrane est provoquée par un changement de la composition de la solution. Cette séparation des phases survient lorsque le film de la solution polymère de composition A (**Figure II.4**), est immergé dans un bain de non-solvant (bain de coagulation). Comme le non-solvant diffuse vers l'intérieur du film de la solution homogène et que le solvant diffuse vers l'extérieur du film, à savoir, vers le bain de coagulation, la composition du film change. Le passage des molécules de solvant vers le bain de coagulation est dû à l'interaction entre les molécules de solvant, les chaînes de polymère et au gradient de concentration entre le film et le bain de coagulation. Éventuellement, le nombre de molécules de solvant à l'intérieur du film devient insuffisant pour maintenir les chaînes de polymère en solution et deux phases distinctes apparaissent, il y a donc séparation des phases. Une phase est riche en polymère (composition B) alors que l'autre phase est pauvre en polymère (composition C). Plus précisément, la séparation de phase survient lorsque de fines gouttes de la solution pauvre en polymère (composition C) se forment à différents endroits dans la solution riche en polymère. La taille de ces gouttelettes augmente jusqu'à ce que la solution riche en polymère se solidifie et la membrane soit formée [19].

II.5.3. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée

La membrane sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non-solvant et le procédé de séparation des phases sont rapides, ou en d'autres mots que la vitesse de précipitation du polymère est importante. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont :

II.5.3.1. Choix du polymère

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

II.5.3.2. Système solvant / non-solvant

Plus le solvant est miscible avec le non-solvant plus les interactions entre le solvant et le non-solvant sont fortes (interactions de van der Waals et ponts hydrogène), plus la diffusion du solvant vers l'extérieur du film et la vitesse de séparation des phases sont rapides, donc plus la vitesse de précipitation du polymère est importante et plus la structure est poreuse [19].

II.5.3.3. Composition de la solution polymère

La présence de non-solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de précipitation du polymère [19]. Ceci conduit à une structure plus poreuse.

II.5.3.4. Composition du bain de coagulation

La présence de solvant dans le bain de non-solvant ou bain de coagulation, diminue la vitesse de séparation des phases et par conséquent la vitesse de précipitation du polymère et la porosité de la membrane [19].

II.6. Conclusion

Les membranes synthétiques ont été développées pour utiliser dans le domaine de la séparation dans plusieurs domaines, chaque domaine impose des exigences spécifiques, du matériau de la membrane ainsi que, la structure des pores. La morphologie finale de la membrane varie beaucoup, en fonction des propriétés du matériau et des conditions opératoires.

II.7. Référence bibliographique

- [1] T.Savart. Conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidene), Thèse de doctorat. Universités de Toulouse, 2013.
- [2] W.Richard. Membrane technology and application, Menlo Park, Cali-fornia Second edition.
- [3] P.Marchetti, F.Maria. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration. A critical Review, Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College. London 2014
- [4] N.Kaushik, Membrane separation processes. Second edition. Vallabh Vidyanagar. Gujarat. Chemical engineering department Ghpatel College of engineering and technology 2017.
- [5] A.Abidi. Étude de mécanismes de transfert des Orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode bth. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique, Thèses, Université Mohamed Khider. Biskra 2014
- [6] H.Nguyen Thi. Étude des mécanismes de consolidation et d'abrasion du dépôt à l'interface membrane/suspension dans le cas d'une filtration tangentielle de milieux complexes. Thèse de doctorat. 2012.
- [7] M.Berland, C.Juery. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Founsnational pour le développement des adductions d'eau, 2012.
- [8] N.Khettal. Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour la traitement des effluents liquides, Diplôme de Master, Université Aboubaker Belkaid. Tlemcen 2017.
- [9] G.Lancel. Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux, Chimie-Physique [physics. chem-ph]. Thèse doctorat. Université Pierre et Marie-Curie Paris VI, Français, 2016.
- [10] S.Boukhar. Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit", mémoire de master, Université Hassiba Ben Bouali. Chlef 2016.
- [11] Audinos. Membranes semi-perméables-membranes de microfiltration Tangentielles. Traité constantes physicochimiques, 2000.
- [12] A.Arzate. Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, 642-RVL-0508, Ph.D, Saint-Norbert d'Arthabaska, 2008.

- [13] M.Metaiche. Technologie membranaire. Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées. Université de Bouira 2014
- [14] A.Maurel. Dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtre-et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Édition technique et documentation. Paris 2001.
- [15] R.W.Baker. Membrane Technology and Applications. 2nded. John Wiley and Sons. 2004.
- [16] G.Daufi, P.Aimar, Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire. Technique de l'ingénieur (2004).
- [17] J.REMIGY. Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules. Technique de l'ingénieur (2012).
- [18] S.Sara. Étude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire. Mémoire de magister. Université Djelfa 2009.
- [19] N.Morin-Crini, G.Crini. Chapitre XIII. Traitement des eaux par nanofiltration : généralités, mécanismes et applications, 2017, p373-415.
- [20] A.Nechad. Élaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et gypse de Bouzgaia. Mémoire de magister. Université Hassiba Ben Bouali. Chlef 2009.
- [21] L.Kaba. Élaboration de membrane de Nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite, Diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Oran 2014.
- [22] I.Pinnau, B.formation. Formation and modification of polymère membrane overview formation and modification, 2000, v744, p 1-22.
- [23] A.SAID, Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux, thèse de doctorat , L'Université de Haute Alsace Ecole doctorale Physique et Chimie- Physique (ED 182) et L'Université Libanaise Ecole Doctorale des Sciences et Technologie, 2015.

Chapitre III :
Les plans d'expérience

Chapitre III : Les plans d'expériences

III.1. Introduction

Pour développer un produit, l'ingénieur effectue des opérations de test pour obtenir de bonnes performances et les paramètres de réglage des moyens de production. Pour cela, la planification d'expérience est utilisée pour obtenir un produit avec une précision maximale. Les plans d'expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt "y" et des variables " x_i ".

III.2. Historique

Les bases datent des années 1925. Dans le secteur industriel, technique restée confidentielle jusqu'après la deuxième guerre mondiale ; développée au Japon entre les années 1950 et 1960 grâce notamment à TAGUCHI, ses travaux sont diffusés aux États Unis et appliqués à grande échelle vers les années 1970. En Europe, les grandes Entreprises industrielles utilisent les plans expérimentaux à partir des années 1980.

Actuellement cette méthode d'expérimentation est utilisée par l'ensemble des industriels petits et grands. La méthode est maintenant considérée comme un outil de la qualité, indispensable au stade de la conception des produits pour permettre de fixer les paramètres de développement du produit de façon optimale. Au cours de la production, comme complément indispensable des méthodes de maîtrise [1].

III.3. Définition des plans d'expériences

Un plan d'expérience constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats.

III.4. L'intérêt des plans d'expériences

L'intérêt majeur des plans d'expérience réside dans le fait qu'ils permettent d'optimiser le nombre d'expérimentations à réaliser lors de la phase d'essais, en déterminant au préalable les réels facteurs ou combinaisons de facteurs influents sur la réponse du système à étudier [2].

III.5. Définitions

La méthode des plans d'expérience utilise des termes bien spécifiques que nous proposons de donner les plus importants d'entre eux :

III.5.1. Facteur

On qualifie de facteur toute variable, obligatoirement contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion classique de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté [12]. Il ya deux types de facteur :

- **Un facteur quantitatif** : est un paramètre expérimental qui s'exprime par un nombre ; les niveaux du facteur correspondent aux différentes valeurs que l'expérimentateur décide de choisir dans son étude [1].
- **Un facteur qualitatif** : se caractérise par un ensemble discontinu d'états ; les états choisis dans l'expérimentation sont appelés les modalités -on dit aussi les niveaux- du facteur étudié [1].

III.5.2. Niveaux

Les valeurs données à un facteur pour réaliser un essai [7].

III.5.3. Domaine expérimental

Il présente l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine [3].

III.5.4. Réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée [4]. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [5].

III.5.5. Interaction

Réaction réciproque de deux phénomènes l'un sur l'autre (facteur). L'interaction entre deux facteurs est appelée interaction d'ordre 2 et, par généralisation, l'interaction entre n facteurs est appelée interaction d'ordre n [7].

III.5.6. Variable réduite centrée

Centrer une variable consiste à soustraire son espérance à chacune de ses valeurs initiales. Réduire une variable consiste à diviser toutes ses valeurs par son écart type [8].

La formule permettant le passage des variables réelles z_i aux variables centrées réduites x_i est :

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;

z_1, z_2, \dots, z_k : Facteurs contrôlables (variables réelles) ;

$z_1^0, z_2^0, \dots, z_k^0$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

k : le nombre de facteurs indépendants.

III.5.7. Matrice d'expériences

Une matrice d'expériences, toujours écrite sous forme codée ou normée, représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle comprend n lignes correspondant à n expériences à réaliser et k colonnes correspondant à k facteurs à faire varier.

Une matrice d'expériences, est un objet mathématique qui peut être utilisé pour différents spécialités (chimie, mécanique, biologie...) [5].

III.6. Notion de modèle mathématique

a) Modèle postulé

Un modèle mathématique est une traduction d'une observation dans le but de lui appliquer les outils, les techniques et les théories mathématiques, puis généralement, en sens inverse, la traduction des résultats mathématiques obtenus en prédictions ou opérations dans le monde réel.

Dans le cas des plans d'expérience on choisit une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin [12]. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \dots + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \beta_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (\text{III.2})$$

y : est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

x_i : représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

$\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$: sont les coefficients du modèle mathématique adopté. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

a) Modèle de l'expérimentateur

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit :

Le premier complément est le "manque d'ajustement". Cette expression traduit le fait que le modèle a priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement.

Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse. En effet, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat. Les résultats sont dispersés. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs expérimentales. Ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée ε [12]. Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors :

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \dots + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \beta_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + \varepsilon \quad (\text{III.3})$$

III.7. Notion de régression linéaire

Un modèle de régression linéaire est un modèle de régression qui cherche à établir une relation linéaire entre une variable (souvent notée y) dite expliquée et une ou plusieurs variables (souvent notées x_i) dites explicatives [12].

Si on s'intéresse à la relation entre deux variables, on parlera de **régression simple** en exprimant une variable en fonction de l'autre. Si la relation porte entre une variable et plusieurs autres variables, on parlera de **régression multiple**. La mise en œuvre d'une régression impose l'existence d'une relation de cause à effet entre les variables prises en compte dans le modèle [9].

III.8. Plans factoriels complets 2^k

On peut augmenter le nombre de facteurs. L'espace expérimental possède autant de dimensions qu'il y a de facteurs et le modèle mathématique correspond à la relation. Un plan comportant k facteurs à deux niveaux est noté 2^k , tel que [10] :

- Le k en exposant signifie qu'il y a k facteurs étudiés ;
- Le 2 indique le nombre de niveaux par facteur (souvent niveau bas et niveau haut).

Le nombre d'essais à réaliser est donc aussi égal à 2^k s'il n'est pas prévu de répéter chaque expérience ; dans le cas contraire, en appelant r le nombre de répétitions - qui doit être le même pour tous les traitements - le nombre total d'essais à réaliser dans le plan expérimental est : $N = r \cdot 2^k$ [12].

Le modèle décrivant le comportement d'un système dont la réponse y_{est} une variable dépendant des facteurs influents (x_1, x_2, \dots, x_n) est donné par la formule suivante [11] :

$$y = f\mathbf{a}(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \tag{III.4}$$

\mathbf{a} : Ensemble des paramètres caractérisant la forme de la fonction $f\mathbf{a}$;

ε : Le terme d'erreur.

L'objectif étant d'estimer les paramètres du modèle par l'application du plan factoriel complet à deux niveaux en minimisant l'erreur ε [11].

III.8.1. La matrice des essais par l'algorithme de Yates

Pour k variables (ou facteurs x_1, x_2, \dots, x_k), la matrice d'expérience comporte k colonnes en plus de la colonne des réponses y_i . L'algorithme de Yates repose sur l'alternance des variables codées -1 et +1 toutes les 2^{j-1} lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne [12]. Le (tableau III.1) représente la matrice d'expériences pour un plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs 2^3 construit avec l'algorithme de Yates.

Tableau III.1 : Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs.

Expériences	Moyenne	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_i
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y_1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y_2
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y_3
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	y_4
5	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	y_5
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	y_6
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y_8
Effet	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	

III.8.2. Calcule des effets et des interactions

À partir de l'ensemble des réponses obtenues pour le critère sélectionné, l'effet des différents facteurs, c'est-à-dire l'influence qu'ils ont sur la réponse, va, grâce à la matrice des effets (tableau III.1), pouvoir être déterminé. Par définition, l'effet d'un facteur est

donné par la différence entre les moyennes des réponses (critère) au niveau haut et la moyenne au niveau bas.

L'utilisation de variables centrées réduites permet d'obtenir directement la valeur des effets à partir de la matrice d'expériences en multipliant la transposée de la colonne associée au facteur considéré avec la colonne du critère obtenu pour chacune des expériences et en divisant par le nombre d'essais. L'équation III.5 donne, par exemple, le calcul de β_1 l'effet du facteur x_1 :

$$\beta_1 = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8}{8} \quad \text{(III.5)}$$

À partir de la notation de Yates, dans la matrice d'expérience, (**tableau III.1**), les éléments de la colonne représentant l'interaction désirée peuvent facilement être calculés en multipliant entre elles les colonnes des facteurs considérés. Ainsi, pour l'interaction double β_{12} , les termes des colonnes des facteurs x_1 et x_2 sont multipliés deux à deux. L'effet des interactions est alors calculé de façon identique [7] :

$$\beta_{12} = \frac{y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8}{8} \quad \text{(III.6)}$$

III.9. Test de signification des effets et validation du modèle

Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs, de calculer les intervalles de confiance ou de valider la linéarité du modèle font intervenir d'une part les résidus e_i , c'est-à-dire la différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite par le modèle et, d'autre part un estimateur sans biais de la variance commune des résidus. Cet estimateur est donné par :

$$s^2 = \frac{1}{n - p} \sum e_i^2 \quad \text{(III.7)}$$

Tel que :

$$e_i = y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{estl}} \quad \text{(III.8)}$$

Où n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre de coefficients du modèle, e_i est la différence entre la valeur expérimentale de la réponse y_i^{exp} et sa valeur prédite par le modèle y_i^{est} .

Dans ces conditions, nous pouvons calculer la variance de chaque effet qui est la même pour tous les effets. Elle est donnée par :

$$s_i^2 = \frac{s^2}{n} \quad \text{(III.9)}$$

III.9.1. Tests de signification des effets

Le test utilisé est le test « t » de Student. Un effet sera dit significatif (c'est-à-dire que la variable ou l'interaction qui lui est associée à une influence sur la réponse), s'il est, pour un risque donné, significativement différent de 0. On testera donc l'hypothèse nulle $H_0 = \langle \beta_i = 0 \rangle$ et la contre hypothèse $H_1 = \langle \beta_i \neq 0 \rangle$. La valeur de « t » pour chaque coefficient du modèle est donnée par :

$$t_i = \frac{|\beta_i|}{S_i} \quad (\text{III.10})$$

On choisit un risque de première espèce α (le plus souvent 5 % ou 1 %) et on lit sur la table de **Student** la valeur $t_{\text{crit}}(\alpha, \nu)$, où ν ($n-p$) est le degré de liberté. La règle du test est alors la suivante :

- Si $t_i > t_{\text{crit}}(\alpha, \nu)$, on rejette H_0 au risque accepté ;
- Si $t_i < t_{\text{crit}}(\alpha, \nu)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque α significativement différent de 0 et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

III.9.2. Analyse de la variance (Validation du modèle linéaire)

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test F la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (donc au modèle), avec la somme des carrés des résidus. Précisons ces notions en introduisant un vocabulaire spécifique à l'analyse de variance. On notera par la suite :

- Y_i les réponses observées lors de la réalisation des expériences ;
- Y_i^{est} la réponse estimée à l'aide du modèle linéaire ;
- Y_{moy} la moyenne des réponses.

1- La variation due à la liaison linéaire :

$$\text{SCEL} = \sum_{i=1}^n (Y_i^{\text{est}} - Y_{\text{moy}})^2 \quad (\text{III.11})$$

SCEL se lit : « somme des carrés des écarts dues à la liaison ».

2- La variation résiduelle :

$$\text{SCER} = \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_i^{\text{est}})^2 \quad (\text{III.12})$$

SCER se lit : « somme des carrés des écarts des résidus »

III.9.2.1. Le tableau de l'analyse de variance « ANOVA »

Pour la construction du tableau ANOVA, on définit de plus un « carré moyen » qui est le quotient d'une somme des carrés par son degré de liberté.

- **SCEL** aura **(p - 1)** degrés de liberté (p est le nombre de coefficients estimé à partir du modèle).
- **SCER** aura **(n - p)** degrés de libertés (n est le nombre d'expériences réalisées).
- **SCET** aura **(n - 1)** degrés de liberté

CML : Le carré moyen associe à **SCEL**.

CMR : Le carré moyen associe à **SCER**.

Tableau III.2 : Analyse de la variance et calcul de la valeur du F_{obs} .

Variation due à	Somme de carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}
Liaison	SCEL	$p - 1$	$CML = \frac{SCEL}{p - 1}$	$F_{obs} = \frac{CML}{CMR} = \frac{CML}{S^2}$
Résidu	SCER	$n - p$	$CMR = S^2 = \frac{SCER}{n - p}$	
Totale	SCET	$n - 1$		

Après le calcul de la valeur F_{obs} , on la compare à la valeur F_{crit} lue sur la table de Fisher-Snedecor pour un risque choisi et les degrés de libertés $p - 1$ et $n - p$.

- Si : $F_{obs} < F_{crit}$ la régression n'est pas significative ;
- Si : $F_{obs} > F_{crit}$ la régression est significative et le modèle est validé.

III.9.3. Coefficient de détermination-coefficient de corrélation

Le coefficient de détermination (coefficient de régression) R^2 est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{est} - Y_{moy})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y_{moy})^2} \tag{III.13}$$

$$R^2 = \frac{SCEL}{STCE} = \frac{SCEL - STCE}{STCE} \tag{III.14}$$

Le coefficient de détermination est le carré du coefficient de corrélation R.

Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur. Néanmoins ce coefficient augmente quand on ajoute des termes au modèle. Pour cette raison on lui préfère le coefficient de détermination ajusté qui prend en compte le nombre de variables du modèle [12].

III.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons expliqué comment est le plan d'expérience utilisé pour doit faciliter l'interprétation des résultats et minimiser le nombre d'essais sans sacrifier la qualité dans une bonne condition et obtenir la précision possible avec un maximum d'efficacité, minimum de coût.

III.11. Références bibliographiques

- [1] C. Hoinard. Les plans factoriels complets. Faculté des sciences pharmaceutiques. Tours. (2009)
- [2] R. LINDER. Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur, presses de l'école nationale des ponts et chaussées. Paris (2005)
- [3] T. BELKADI, L.MAKKED. Traitement des margines d'olives par co-précipitation en utilisant les plans d'expériences. Mémoire master : chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou (2016).
- [4] W. TINSSON. Plans d'expériences, constructions et analyse statistiques, mathématique et applications. (2010). Vol. 67. p532.
- [5] F. BOUDISSA. Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine. Thèse de magister : chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou (2011).
- [6] I. Yahiaoui. Les plans d'expériences initiation à la Construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré. Université A. Mira. Bejaia (2015).
- [7] J. Faucher. Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue, Université de Toulouse (2006).
- [8] Définition : Variable Centrée Réduite - Dictionnaire de français sensagent leparisien.
- [9] C. Chouquet. Modèles linéaires. Laboratoire de Statistique et Probabilités. Université Paul Sabatier. Toulouse. Tizi-Ouzou (2010).
- [10] J. Goupy. Les plans d'expériences. Revue MODULAD, 2006, numéro 34, 74-116.
- [11] M. Chekroune. Etude comparative de deux techniques de séchage (convection et microonde) par application du plan d'expérience, cas du fruit de datte. Thèse de magister : génie alimentaire. Université M'hamed Bougara. Boumerdes (2009).
- [12] L. Ouazine. Plan d'expériences, Université Ahmed Draya. Adrar. (2020).

Chapitre IV :
Matérielles et méthodes

Chapitre IV : Matérielles et méthode

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents matériels, équipements et protocoles utilisés pour les différentes expériences et analyse réalisées. En particulier, pour la préparation des solutions, des membranes polymère et leurs caractérisations. De plus, nous allons décrire le plan expérimental pour modéliser la capacité absorption d'un colorant par les membranes préparées.

IV.1. Matériels utilisés

Dans ce travail plusieurs matériels et appareils ont été utilisés pour suivre les différentes expériences réalisées tel que :

- 1) **La balance analytique** : de marque KERN avec une précision de $\pm 0,0001$ g, pour la pesé des matériaux utilisés.
- 2) **La plaque chauffante** : L'agitation magnétique et le chauffage des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes de marque IKA-Labortechnik.
- 3) **Le spectrophotomètres UV-visible** : pour mesurer l'absorbance d'une solution dans une longueur d'onde donnée de marque Agilent Technologies Cary 60 uv-vis.
- 4) **L'étuve** : pour sécher les membranes de marque POL-EKO.

IV.2. Produits chimiques

Le polysulfone (PSF) a été utilisé comme matrice de base pour la préparation des membranes. Les solvants utilisés pour solubiliser le PSF étaient le diméthylformamide (DMF) et le tétrahydrofurane (THF). L'Aliquat-336 a été utilisé comme additif à la matrice polymère. Tous les produits chimiques avec ses propriétés utilisées pour la réalisation de nos expériences sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les différents produits utilisés avec leurs propriétés.

Produit	Nomenclature	Formule chimique	Propriétés
Rouge Cibacron		$(C_{32}H_{24}ClN_8Na_4O_{14}S_4)$	Masse molaire (995,21 g/mol) ; Soluble dans l'eau ; Utilité : textile ; Tension de vapeur (faible) ; λ_{max} : (507 nm) ; Pureté (50 %).
Aliquat-336	Chlorure de méthyltrioctylammonium	$(C_{25}H_{54}ClN)$	Masse molaire (404,17 g/mol) ; Densité (0,884 kg/l) ; Pureté (99%).
PSF	Polysulfone	$C_{27}H_{26}O_6S$	Masse molaire (478 g/mol) ; Densité (1.24 kg/l)
Solvant	N.N Diméthylformamide	C_3H_7NO	Masse molaire (73.1 g/mol); Point d'ébullition (95 %)(151-154 °C) ; solubilité (Miscible avec

			l'eau) ; Densité (0,947-0,949 g/ml à 20 °C)
	Tétrahydrofurane	C ₄ H ₈ O	Masse molaire (72.11 g/mol); Point d'ébullition (65-67 °C) ; solubilité (Miscible avec l'eau) ; Densité (0,887 g/ml à 20 °C)

Les formules chimiques de l'extractant (Aliquat-336) et du colorant (rouge cibacrone) utilisées sont représentées sur la figure VI.1 et V.2.

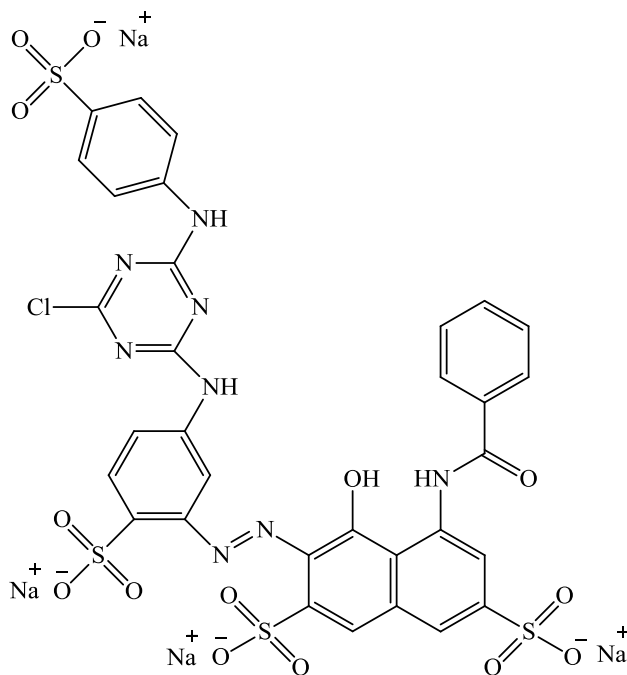


Figure IV.1 : Formule développée du rouge cibacrone.

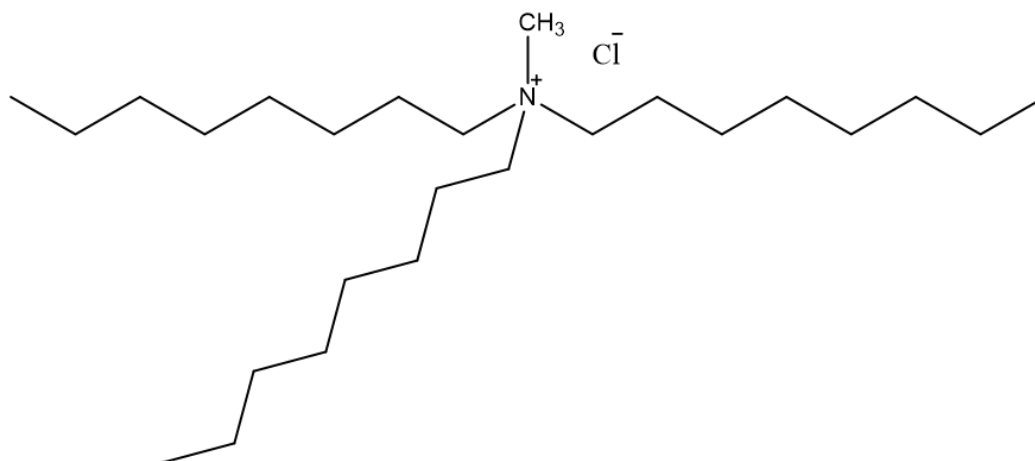


Figure IV.2 : Formule développée de l'aliquat-336

IV.2.1. Adsorbant et adsorbat utilisé

Dans ce travail, nous avons utilisé les membranes préparées comme adsorbant et le rouge cibacrone, un colorant textile, comme adsorbat.

IV.3. Préparation des membranes à base de PSF

Les membranes sont préparées avec la méthode d'inversion de phase par immersion précipitation. Pour cela, des solutions polymère avec différents concentration massiques en polymères sont préparées. Il s'agit de dissoudre une masse bien déterminée de polymère dans un solvant organique (DMF ou THF). Les solutions préparées sont mises sous agitation magnétique pendant 24 h.

Après la dissolution complète du polymère, des quantités bien définies d'Aliquat-336 sont ajoutés aux solutions polymères selon le rapport massique Aliquat-336/Polymères désiré. Une agitation additionnelle des solutions de 2 h est ajoutée pour obtenir une bonne miscibilité des deux solutions.

Les solutions ainsi préparées, sont étalées sur une plaque en verre avec un applicateur, puis émerger dans un bain contenant de l'eau distillée. Après leur formation, les membranes sont séchées dans une étuve à 45 °C pendant 24 h.

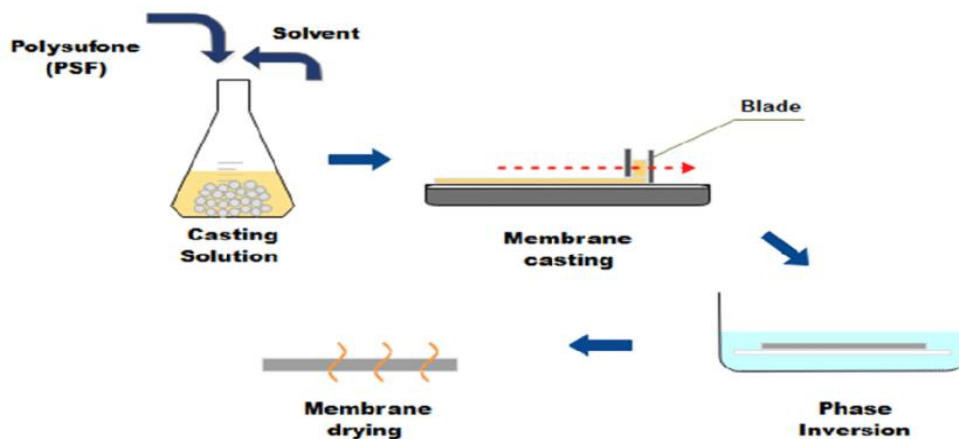


Figure IV.3 : Schéma du protocole utilisé pour la préparation des membranes à base de PSF avec la méthode d'inversion de phase [1].

IV.4. Caractérisation des membranes

IV.4.1. Analyse texturale (DRX)

➤ Principe :

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

➤ **Appareillage :**

Les analyses de diffractions de rayons X ont été réalisées au Laboratoire de l'université Adrar sur un diffractomètre de marque PROTO MANUFACTURING. Les spectres sont traités par logiciel P.D Analysis.

IV.4.2. Analyse infrarouge (FTIR)

➤ **Principe :**

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

➤ **Appareillage :**

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées au laboratoire de l'université Adrar, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Agilent Technologies. Les spectres sont récupérés et traités par le logiciel Résolution PRO.

IV.5. Préparation des solutions de colorant et de la courbe d'étalonnage

La solution mère du rouge cibacrone, avec une concentration de 1 g/L, est préparée en dissolvant 2 g de colorant (50 % de pureté) dans un litre d'eau distillée.

Cette dernière solution est utilisée pour préparer des solutions filles avec différentes concentrations 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 2 ; 4 mg/L par dilution. L'absorbance de ces solutions est mesurée avec un spectrophotomètre UV-visible pour tracer la courbe d'étalonnage donnant la concentration du rouge cibacrone en fonction de l'absorbance.



Figure IV.3 : Les solutions filles de différentes concentrations.

IV.6. Le test d'adsorption

Pour étudier l'adsorption du rouge cibacrone par les différentes membranes préparées, les membranes sont coupées en de petits carrés de 0,5 cm de longueur, ensuite mise en contact avec une solutions aqueuse du colorant. La masse des membranes, le volume de la solution, la concentration du colorant, le temps de contact et la vitesse d'agitation sont fixées à 0,1 g, 100 ml, 100 mg/L, 3 h et 400 tr/min respectivement.



Figure IV.4 : Les membranes mises en contact sous agitation avec la solution du colorant.

Des prélèvements de 600 μ l de la solution de colorant, sont effectués à l'aide d'une micropipette au début et à la fin de l'adsorption (après 3 h). Les échantillons prélevés sont analysés avec le spectrophotomètre UV-visible, pour déterminer les concentrations initiales et finales.

IV.7. Application du plan factoriel 2^3 à la modélisation de l'adsorption d'un colorant par les membranes préparées

Ce travail est axé sur la modélisation de la quantité de colorant rouge cibacrone adsorbée q (mg/g) en fonction des conditions opératoires utilisées pour la préparation des membranes.

IV.7.1. Les facteurs étudiés

Trois facteurs sont choisis pour cette étude à savoir, la fraction massique du polymère x_p , le rapport massique de l'aliquat-336 par rapport au polymère R et la nature du solvant (THF, DMF) tel que :

$$x_p = \frac{m_p}{m_{sol}} \quad (\text{IV.1})$$

$$R = \frac{m_{Alq}}{m_p} \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

m_p : La masse du polymère (mg) ;

m_{sol} : La masse de la solution (polymère + solvant) ;

m_{Alq} : La masse de l'Aliquat-336.

IV.7.2. Les niveaux des facteurs et le domaine d'étude

Le choix est porté sur deux niveaux, un niveau bas représentant la valeur minimale et un niveau haut représentant la valeur maximale de chaque facteur. Les différentes valeurs des différents niveaux bas et hauts de chaque facteur sont données sur le tableau (IV.2) avec des variables réelles et centrée réduites.

Tableau IV.2 : Les valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variable réelle	Niveau bas	Niveau haut	Variable centrée réduite	Niveau bas	Niveau haut
Fraction massique du polymère X_p	0,06	0,14	X_1	-1	+1
Rapport massique R	0,5	1	X_2	-1	+1
Solvant S	DMF	THF	X_3	-1	+1

Les niveaux bas et hauts des différents facteurs nous permettent de situer le domaine de notre étude. Avec le plan factoriel choisi 2^3 donc 8 expériences, le domaine d'étude (figure IV.5) est un cube dont les sommets correspondent au 8 expériences à réaliser.

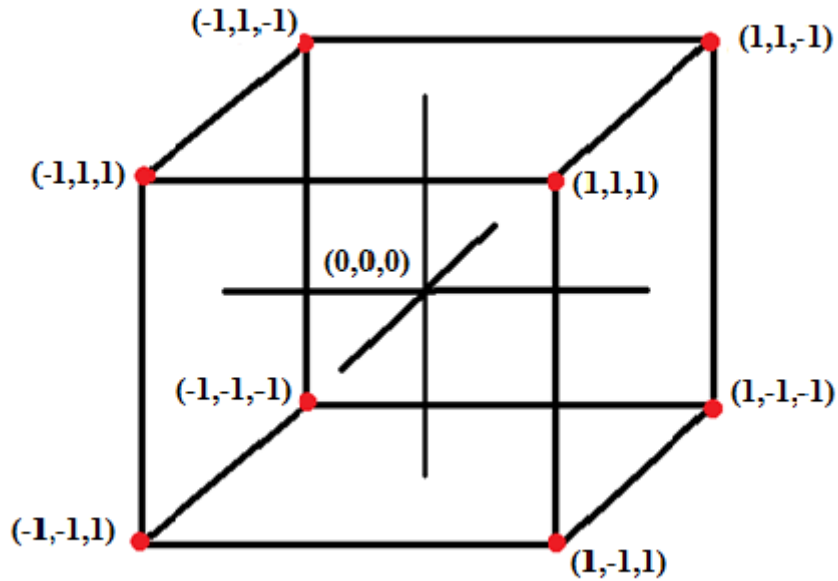


Figure IV.4 : Domaine d'étude et les niveaux des facteurs utilisés en variables centrée réduites.

IV.7.3. La matrice des expériences

Pour modéliser la quantité adsorbée q en fonction des conditions opératoires de préparation des membranes (X_p , R et S), 20 membranes sont préparées avec les conditions opératoires représentés sur le tableau IV.3. Il s'agit de 8 (2^3) expériences représentant les niveaux bas et haut de chaque facteur, 8 expériences avec la répétition des expériences précédentes et finalement de 4 expériences représentant le centre du domaine d'étude. Les membranes sont préparées avec la méthode décrite au paragraphe IV.3.

Pour déterminer les valeurs de la quantité adsorbée q , chaque'une des 20 membranes à fait l'objet d'un test d'adsorption selon les conditions décrites au paragraphe IV.6.

Tableau IV.3 : La matrice des expériences.

Membrane	X_p	R	S				
M1	0,06	0,5	THF	M11	0,06	0,5	THF
M2	0,14	0,5	THF	M12	0,14	0,5	THF
M3	0,06	1	THF	M13	0,06	1	THF
M4	0,14	1	THF	M14	0,14	1	THF
M5	0,06	0,5	DMF	M15	0,06	0,5	DMF
M6	0,14	0,5	DMF	M16	0,14	0,5	DMF
M7	0,06	1	DMF	M17	0,1	0,75	THF
M8	0,14	1	DMF	M18	0,1	0,75	DMF
M9	0,06	0,5	THF	M19	0,1	0,75	THF
M10	0,14	0,5	THF	M20	0,1	0,75	DMF

IV.7.4. L'équation du modèle

Pour un plan factoriel 2^3 dont les facteurs sont X_p , R et S le modèle mathématique avec les interactions doubles et triples est donné par :

$$q = \beta_0 + \beta_1 X_p + \beta_2 R + \beta_3 S + \beta_4 X_p R + \beta_5 X_p S + \beta_6 RS + \beta_7 X_p RS \quad (\text{IV.3})$$

IV.8. Références bibliographiques

- [1] N.Z.K. Shaari, N. Abd Rahman, N. A. Sulaiman, R.M.Tajuddin, , EDP Sciences, (2016), 3.

Chapitre V :
Résultats et discussion

Chapitre V : Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents résultats obtenus des diverses expériences réalisées pour étudier les effets de certaines conditions de préparation des membranes sur la capacité d'adsorption du colorant rouge cibacron en appliquant la méthode des plans d'expériences.

V.1. Les Membranes obtenues

Des membranes ont été préparées avec succès avec la méthode d'inversion de phase par immersion précipitation en utilisant différentes concentrations de polymère et d'extraction et deux solvants différents. Les membranes préparées se présentent sous forme de film très fin d'une centaine de micromètres d'épaisseur et d'une dizaine de centimètres de longueur voir la figure V.1.

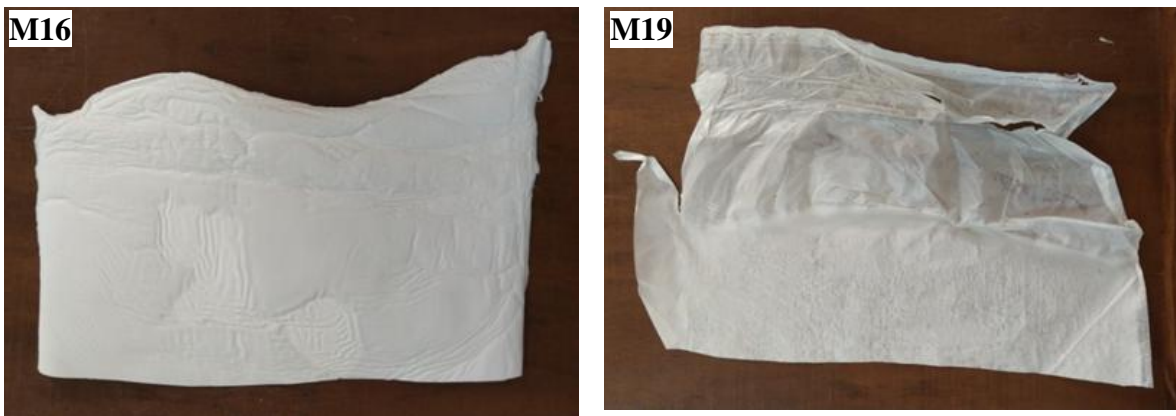
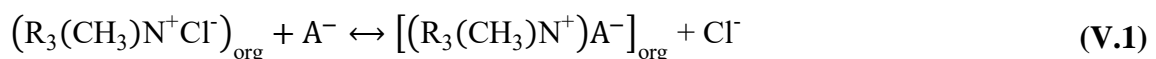


Figure V.1 : Images des membranes préparées M16 et M19.

Elles sont à base d'un polymère le polysulfone (PSF) et d'Aliquat-336 comme additif. Le polymère joue le rôle d'un support et offre une résistance mécanique aux membranes tandis que l'Aliquat-336, un chlorure d'ammonium quaternaire, assure un échange ionique. En fait, l'extractant Aliquat-336 peut échanger son groupement chlorure (Cl⁻) avec des anions en solutions aqueuses selon le mécanisme donné par l'équation (V.1). Ce qui procure à la membrane la possibilité d'adsorber et de transporter des anions.



V.2. Caractérisation des membranes

Après la préparation des membranes plusieurs techniques ont été utilisées pour les caractérisées à savoir l'analyse texturales par DRX et l'analyse qualitatif par FTIR.

V.2.1. L'analyse texturale DRX

Nous avons choisi la membrane M8 par rapport aux autres membranes préparées, en raison des résultats d'adsorption montrant qu'elle a la plus grande capacité d'adsorption.

Le diagramme des spectres DRX de la membrane M8 est illustré sur la figure V.2. Ce dernier présente un seul pic à 21° caractéristique du polysulfone, sa grande largeur indique que la matrice polymère est amorphe.

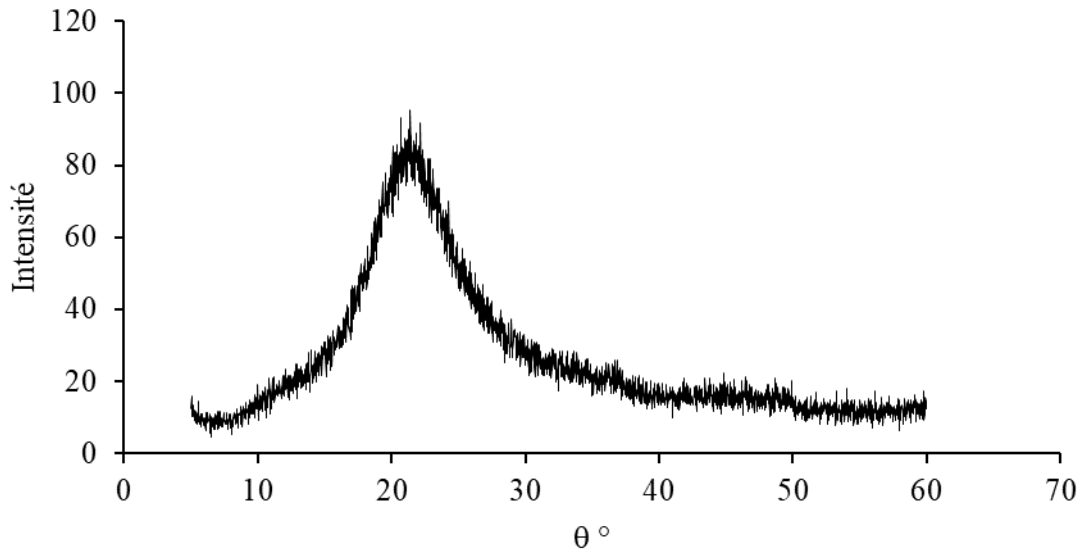


Figure V.2 : Diffractogramme RX de la membrane M8.

V.2.2. L'analyse infrarouge (FTIR)

La figure V.3 représente les spectres infrarouge (FTIR) de la membrane M8 avant et après adsorption du colorant rouge cibacrone. Les différents groupements distinctifs sont représentés sur le V.1.

Les résultats montrent la présence des liaisons =C-H et C-O liée peut être à la structure du polysulfone PSF et C-Cl peut être à la structure du colorant rouge cibacrone. À part la diminution de transmittance, il est difficile de distinguer des différences notables des spectres avant et après adsorption.

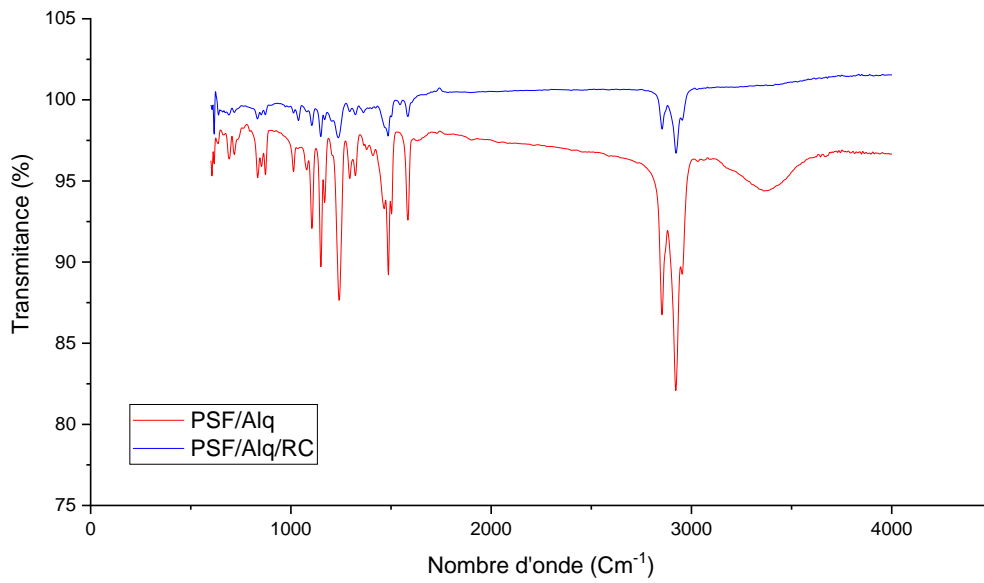


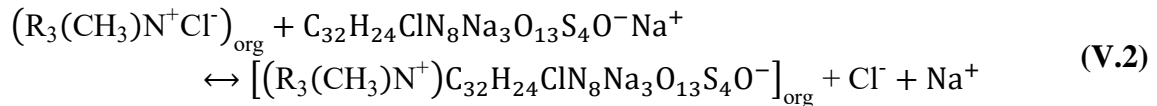
Figure V.3 : Spectre IRTF de la membrane M8 avant et après l'adsorption du colorant rouge cibacrone.

Tableau V.1 : Principales bandes IR et leurs types de vibration de la membrane M8 avant et après adsorption du rouge cibacrone.

Avant adsorption			Après adsorption		
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Nature
3361	O-H	Elongation	2925	C-H	Élongation
2925	C-H	Elongation	2850	CH ₂	Élongation
2850	CH ₂	Elongation	1581	N-H	Déformation
1581	N-H	Déformation	1484	CH ₂	Déformation
1484	CH ₂	Déformation	1295	=C-H	Déformation
1295	=C-H	Déformation	1243	C-O	Élongation
1243	C-O	Elongation	1151	C-C	Élongation
1151	C-C	Elongation	1103	C-C	Élongation
1103	C-C	Elongation	1016	C-O	Élongation
1016	C-O	Elongation	831	C-O	Élongation
831	=C-H	Déformation	696	=C-H	Déformation
696	=C-H	Déformation	607	C-Cl	Élongation
607	C-Cl	Elongation			

V.3. Application des membranes à l'adsorption du colorant rouge cibacrone

Le rouge cibacrone de formule chimique $C_{32}H_{24}ClN_8Na_4O_{14}S_4$ est absorbé par les membranes en échangeant son anion $C_{32}H_{24}ClN_8Na_3O_{13}S_4O^-$ avec le groupement chlorure de l'Aliquat-336 par le mécanisme réactionnel suivant :



V.3.1. La courbe d'étalonnage de la concentration de rouge cibacrone

La courbe d'étalonnage est obtenue en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de type Agilent Technologies, Cary UV-Vis. Il représente la concentration de rouge cibacrone en fonction de l'absorbance A. La régression linéaire nous donne une droite optimale d'équation (V.3) avec un coefficient de régression R^2 égal à 0,9972 très proche de 1 ce qui témoigne d'une forte corrélation linéaire entre les absorbances mesurées et les concentrations utilisées.

$$C = 17,72 A + 0,1522 \quad (V.3)$$

Avec :

C : Concentration du colorant rouge cibacron (mg /L).

A : Absorbance de la solution de rouge cibacrone.

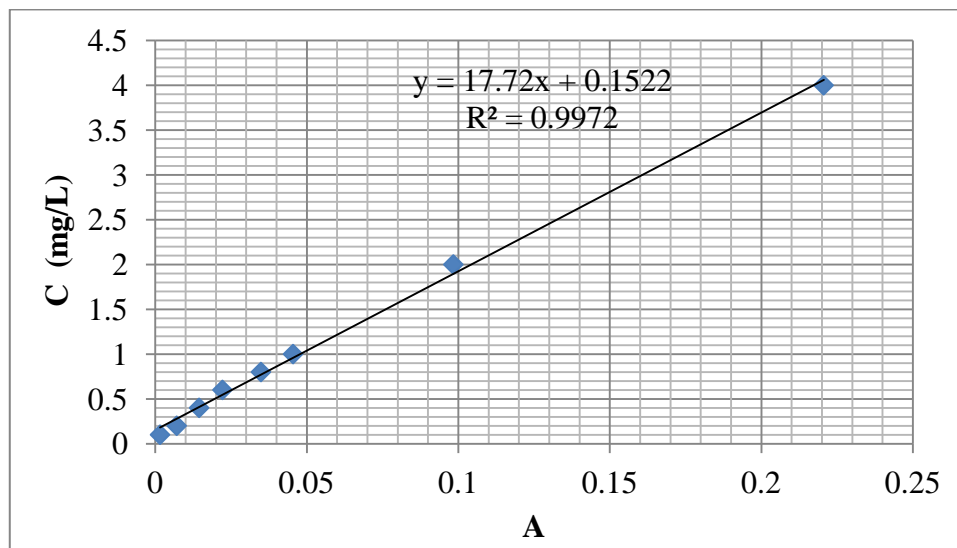


Figure V. 4 : La courbe d'étalonnage de la concentration de colorant rouge cibacrone.

Cette courbe nous permet de mesurer les concentrations des solutions utilisées pour les tests d'adsorption. Ensuite, de calculer les capacités d'adsorption.

V.3.1. Modélisation par la méthode des plans d’expériences

La méthode des plans d’expérience (plan factoriel complet) est utilisée pour modéliser la capacité d’adsorption q (mg/g) des membranes en fonctions des conditions opératoires utilisés pour leurs préparations à savoir la concentration du polymère X_p (%), le rapport Aliquat-336/polymères R et la nature du solvant S . Les résultats obtenus pour les 20 expériences choisi sont représentés sur le tableau V.2.

Il s’agit d’un plan factoriel complet à trois facteurs et deux niveaux (2^3) avec deux répétitions et quatre points au centre. Le modèle mathématique proposé est le suivant :

$$q = \beta_0 + \beta_1 X_p + \beta_2 R + \beta_3 S + \beta_4 X_p R + \beta_5 X_p S + \beta_6 RS + \beta_7 X_p RS \tag{V.4}$$

Tableau V.2 : Les résultats obtenus des capacités d’adsorption pour les différentes conditions opératoires.

Membrane	X_p	R	S	q (mg /g)
M1	0,06	0,5	THF	26.73
M2	0,14	0,5	THF	17.90
M3	0,06	1	THF	18.02
M4	0,14	1	THF	18.31
M5	0,06	0,5	DMF	1.31
M6	0,14	0,5	DMF	8.74
M7	0,06	1	DMF	9.35
M8	0,14	1	DMF	55.97
M9	0,06	0,5	THF	7.04
M10	0,14	0,5	THF	20.82

Membrane	X_p	R	S	q (mg /g)
M11	0,06	0,5	THF	39.58
M12	0,14	0,5	THF	7.70
M13	0,06	1	DMF	6.57
M14	0,14	1	DMF	12.26
M15	0,06	0,5	DMF	11.39
M16	0,14	0,5	DMF	45.35
M17	0,1	0.75	THF	29.83
M18	0,1	0.75	DMF	31.14
M19	0,1	0.75	THF	22.07
M20	0,1	0.75	DMF	38.51

V.3.1.1. Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des effets est réalisé par la somme des réponses affecté du signe du niveau du facteur divisé par le nombre d’expériences 16. Nous avons calculé la moyenne, les effets et les interactions des facteurs du modèle en se basant sur la matrice de Yates en utilisant les équations (III.4), (III.5) décrites au chapitre III. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau V.4.

Tableau V.4 : Les coefficients du modèle obtenus à partir de la matrice de Yates.

Facteur	Moy	X_p	R	S	$X_p R$	$X_p S$	RS	$X_p RS$
Coefficient	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7
Valeur	19.190	4.191	6.519	-0.322	1.933	7.519	5.129	6.499

Ainsi le modèle mathématique obtenu après la détermination du coefficient des effet et des interactions est donné par :

$$q = 19,190 + 4,191 X_p + 6,519 R + 0,322 S + 1,933 X_p R + 7,519 X_p S + 5,129 RS + 6,499 X_p RS \tag{V.5}$$

V.4. Analyse statistique

V.4.1. La signification des effets

Dans cette partie, nous essayant de déterminer les coefficients du modèle qui ont une influence significative sur la réponse q (mg/g). Le tableau (V.3) donne les valeurs de la réponse q_{exp} déterminées expérimentalement et ceux de la réponse q_{est} calculées avec l'équation (V.5) du modèle obtenu.

Tableau V.5 : Les capacités d'adsorption expérimentales et estimées ave le modèle.

Expérience	q_{exp}	q_{est}
1	26.73	16.884
2	17.90	19.361
3	18.02	28.796
4	18.31	13.007
5	1.31	3.941
6	8.74	10.498
7	9.35	10.374
8	55.97	50.657
9	7.04	16.884
10	20.82	19.361
11	39.58	28.796
12	7.70	13.007
13	6.57	3.941
14	12.26	10.498
15	11.39	10.374
16	45.35	50.657
17	29.83	19.190
18	31.14	19.190
19	22.07	19.190
20	38.51	19.190

V.4.1.1. Calcul de la variance

En s'appuyant sur l'équation (III.7) la somme carrée des résidus peut être calculé en utilisant les valeurs la capacité d'adsorption expérimental et estimée avec le modèle pour chaque expérience.

$$\sum_{i=1}^{20} e_i^2 = \sum_{i=1}^{20} (q_{exp}^i - q_{est}^i)^2 = 1202.852991 \tag{V.6}$$

Après le calcul des résidus, on peut calculer la variance des expériences, avec $p = 8$; le nombre des paramètres du modèle et $n = 20$ le nombre d'expériences en utilisant l'équation (III.8).

$$S^2 = \frac{1}{n - p} \sum_{i=1}^{20} e_i^2 = \frac{1}{20 - 8} 1202.852991 = 100.238 \tag{V.7}$$

Finalement, la variance commune des résidus est calculée comme suite :

$$S_i^2 = \frac{S^2}{n} = \frac{100.238}{20} = 5.012 \quad (\text{V.8})$$

$$S_i = \sqrt{S_i^2} = \sqrt{5.012} = 2.239 \quad (\text{V.9})$$

V.4.1.2. Test de Student

La table de Student donne pour un risque 5 % (95 % de confiance) et un degré de liberté $v = n - p = 20 - 8 = 12$, une valeur de t_{crit} égale à 2,179.

Par la suite on calcule la valeur t_i pour chaque coefficient du modèle d'après l'équation (III.9), et on compare cette valeur à la valeur t_{crit} . Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau V.6 suivant :

Tableau V.6 : Test de Student pour la signification des effets.

Variable	Coefficient (effet)	Valeur de l'effet	t_i	$t_i - t_{\text{crit}}$	Résultat
Constant	β_0	19.190	8.572	6.394	Significatif
X_p	β_1	4.191	1.872	-0.306	Non significatif
R	β_2	6.519	2.912	0.734	Significatif
S	β_3	-0.322	0.144	-2.034	Non significatif
$X_p R$	β_{12}	1.933	0.863	-1.315	Non significatif
$X_p S$	β_{13}	7.519	3.359	1.181	Significatif
RS	β_{23}	5.129	2.291	0.113	Significatif
$X_p RS$	β_{123}	6.499	2.903	0.725	Significatif

Ce tableau montre que seul la constante β_0 , l'effet β_2 , les interactions doubles β_{13} et β_{23} et l'interaction triple β_{123} sont significatives. Il faudrait donc retenir un modèle de la forme :

$$q = 19.190 + 6.519 R + 7.519 X_p S + 5.129 RS + 6.499 X_p RS \quad (\text{V.10})$$

Tous ces paramètres significatifs ont un effet positif sur la réponse (capacité d'adsorption), donc en augmentant la valeur des variables associées à ces paramètres la capacité d'adsorption augmente.

V.4.2. Analyse de la variance et validation du modèle

Pour pouvoir déterminer la validité du modèle avec les coefficients significatifs (équations (V.8)) on va étudier l'analyse de la variance en effectuant le test de Fischer. Ainsi, on doit calculer la somme des carrés des écarts (SCER) due uniquement à la régression (modèle) et la somme des carrés des résidus (SCER), en se basant sur les

équations (III.10) et (III.11). Pour effectuer le test de Fisher on doit calculer la somme des carrés suivant :

1) La variation due à la liaison linéaire

$$SCEL = \sum_{i=1}^{20} (y_{est} - y_{moy})^2 = 1853.723 \tag{V.11}$$

2) La variation résiduelle

$$SCER = \sum_{i=1}^{20} (y_{exp} - y_{est})^2 = 2812.18 \tag{V.12}$$

Le calcul de la somme des carrés SCEL et SCER nous permis de déterminer la valeur de F_{obs} . Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) sont représentés sur le tableau V.7.

Tableau V.7 : Tableau ANOVA et calcul de la valeur de F_{obs} .

Variation du à	Somme des carrés	DDL		Carré moyen	F_{obs}
Liaison	SCEL	P-1	4	635,334	5,655
Résidus	SCER	n-p	15	112,348	
Totale	SCET	n-1	19		

La table de Fischer-Snédecor donne pour les deux degrés de libertés $v_1 = 4$ et $v_2 = 15$ une valeur de F_{crit} égale à 3,060, pour un risque de 5 %. On a : $F_{obs} = 5,655 > F_{crit} = 3,060$ donc on accepte l'hypothèse H_1 . Ainsi, le modèle, le modèle est validé et la capacité d'adsorption du rouge cibacrone q peut être modéliser par l'équation (V.10).

V.4.3. Le coefficient de détermination (coefficient de régression) R^2

Le coefficient de détermination nous renseigne sur la linéarité des réponses observées en fonction des différentes variables. Les valeurs proches de 1 témoignent d'une forte corrélation linéaire.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{20} (y_{est} - y_{moy})}{\sum_{i=1}^{20} (y_i - y_{moy})} \tag{V.13}$$

$$R^2 = 0.512691 \tag{V.14}$$

La valeur du coefficient de corrélation est très inférieure de 1, cela indique que l'équation du modèle est n'est pas linéaire malgré la validité du modèle par let test de Fisher.

Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons travaillé sur la préparation de membranes polymères et leur application pour l'élimination d'un colorant textile (rouge cibacron). De plus nous avons utilisé la méthode du plan factoriel 2^n pour la modélisation de la capacité d'adsorption des membranes préparées.

Avec la méthode d'inversion de phase nous avons réussi à élaborer des membranes polymères à base de polysulfone et d'Aliquat-336. Ces dernières sont avérées capable d'adsorber le rouge cibacron. Puis nous avons étudié leur capacité à absorber le colorant en fonction trois conditions opératoires utilisés pour la préparation de ces membranes par application de la méthode du plan d'expérience. Plus précisément, un plan factoriel à deux niveaux et trois facteurs (2^3). De plus, nous avons utilisées deux techniques pour les caractérisées à savoir l'analyse texturales par DRX et l'analyse qualitatif par FTIR. Les différents résultats obtenus nous ont permis de conclure que :

La méthode d'inversion de phase permet d'obtenir des membranes polymère, et l'ajout d'un extractant offre des propriétés absorptives aux membrane polymère. Les tests d'adsorption ont montré que les membranes que toutes les membranes préparées sont capables d'adsorber le colorant rouge cibacron. De plus, la membrane M8 préparer avec une fraction massique du polymère de 0,14, un rapport Aliquat-336/polymère de 1 et le DMF comme solvant a la plus grande capacité d'adsorption qui s'élève à 55,97 mg/g.

Le test Student a montré que seul les coefficients β_0 , β_2 , β_{13} , β_{23} et β_{123} du modèle mathématique modélisé sont significatifs. De plus ces derniers ont un effet positif sur la réponse.

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) nous ont permis de conclure que le modèle est validé. Par contre, la faible valeur du coefficient de corrélation indique que le modèle n'est pas linéaire.

Le Résumé

Les techniques séparatives conventionnelles telles que distillation, cristallisation, filtration et extraction par solvant, se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés qui, comme élément principal, utilisent des membranes. Disposées sur le trajet des mélanges chimiques, celles-ci sont capables d'en séparer les constituants en fonction des propriétés permsélectives. Ce travail vise la préparation des membranes polymères modifiées par ajout d'un extractant. Par la suite les membranes préparées seront utilisées pour l'élimination d'un colorant en solution aqueuse.

Mots-clés : Méthode de séparation, procédés membranaires, polluants, inversion de phases.

ملخص

تم مؤخرًا إثراء تقنيات الفصل التقليدية ، مثل التقطير والتبلور والترشيح والاستخلاص بالمذيبات ، من خلال مجموعة من العمليات التي تستخدم الأغشية كعنصر رئيسي لها. مرتبة في مسار المخاليط الكيميائية ، فهي قادرة على فصل المكونات وفقًا للخصائص الانتقائية. يهدف هذا العمل إلى تحضير أغشية بوليمر معدلة بإضافة مادة استخلاص. بعد ذلك سيتم استخدام الأغشية المحضرة لإزالة الصبغة في محلول مائي.

الكلمات المفتاحية: طريقة الفصل ، عمليات الأغشية ، الملوثات ، انقلاب الطور.