

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 :

**Modélisation de la capacité d'adsorption des colorants
par la méthode du plan d'expériences.**

Préparé par :

Mlle. Abbas Fetiha.

Mlle. Bouhamou Fatima.

Members de jury d'évaluation :

M^r.Boussem Faiçal	Président	MAA	Univ. Adrar
M^r.Ouazine Louanas	Encadreur	MCB	Univ. Adrar
M^{me}.Djedid Kheira	Examineur	MAA	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 - ADRAR
BIBLIOTHÈQUE CENTRALE
Service de recherche bibliographique
N°.....B.C/S.R.B//U.A/2021



جامعة احمد دراية - ادرار
المكتبة المركزية
مصلحة البحث البيبليوغرافي
الرقم.....م.م/م.ب.ب /ج.أ/2021

شهادة الترخيص بالإيداع

OUAZINE Louanas انا الأستاذ(ة):

المشرف على مذكرة الماستر.

الموسومة بـ: Modélisation de la capacité d'adsorption des colorants par la méthode du plan d'expériences

من إنجاز الطالب(ة): Abbas Fetiha

و الطالب(ة): Bouhamou Fatima

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.
وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والإلكترونية (PDF).

- امضاء المشرف

ادرار في: 07 نوفمبر 2021

مساعد رئيس القسم:-



و: خليفتي عمر
رئيس قسم العرؤقات والطاقت التجلدة
بكلية العلوم والتكنولوجيا

Remercîments

Toute gratitude et nos remerciements à ALLAH le tout puissant, qui nous a donné la force, la volonté et le courage d'élaborer ce travail,

C'est avec une profonde reconnaissance et considération particulières, que nous remercions nos promoteurs, Dr.Ouazine lounas pour ses aide, remarques et conseils, qui nous ont permis d'accomplir notre modeste travail de fin d'études

À l'équipe du laboratoire chimie d'université Ahmed draya pour l'aide qu'elle nous a accordée

À toutes et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, nous leurs disons :

« Merci, Dieu vous bénisse et vous récompensera »

Dédicaces

*Avant toute chose je remercie ALLAH Tout Puissant de m'avoir
donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail,
fruit de mes années de dur labeur*

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents AHMED et AICHA

Mes frères et sœurs chacun par son nom

Toute ma famille

Toutes mes amies

fetiha

Dédicaces

Avant tout, je remercie de *ALLAH* m'avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail, Je dédie ce travail à :

Mes chers parents ABDEASSALAME et SAFIA

Mes frères et sœurs

Toute ma famille

Mes amis(es)

FATIMA

Le Résumé :

L'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'efficacité et la capacité maximale d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbant dépend des conditions opératoires de température, de concentration, de pH, etc... Ce travail vise la modélisation de la capacité d'adsorption en fonctions de plusieurs conditions opératoires en utilisant la méthode des plans d'expériences.

Mots-clés : Méthode de séparation, adsorption, polluants, plan d'expériences.

Abstract :

One of the most important separation technologies today is adsorption. It is widely used for the separation and purification of gases and liquids in a wide variety of fields, ranging from petroleum, petrochemical and chemical industries, to environmental and pharmaceutical applications. The efficiency and maximum adsorption capacity of an adsorbent with respect to an adsorbate depends on the operating conditions of temperature, concentration, pH, etc. This work aims to model the adsorption capacity in functions of several operating conditions using the design of experiments method.

Keywords: Separation method, adsorption, pollutants, experimental design.

الملخص :

يعد الامتزاز من أهم تقنيات الفصل اليوم. يستخدم على نطاق واسع لفصل وتنقية الغازات والسوائل في مجموعة متنوعة من المجالات بدءاً من الصناعات البترولية والبتروكيميائية والكيميائية الى التطبيقات البيئية والصيدلانية. تعتمد على الكفاءة وقدرة الامتصاص القصوى لمادة الامتصاص فيما يتعلق بالامتزاز على ظروف التشغيل لدرجة الحرارة والتركيز ودرجة الحموضة وما الى ذلك. ويهدف هذا العمل الى نمذجة سعة الامتزاز في وظائف عدة ظروف تشغيل باستخدام طريقة تصميم التجارب

الكلمات المفتاحية: طريقة الفصل، الامتزاز، الملوثات، التصميم التجريبي.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Généralités sur les colorants	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition des colorants.....	3
I.3. Propriétés des colorants.....	3
I.3. Utilisation des colorants.....	3
I.5. Classification des colorants.....	3
I. 5.1. Classification selon constitution chimique.....	4
a) Les colorants azoïques.....	4
b) Les colorants anthraquinoniques.....	4
c) Les colorants indigoïdes.....	5
d) Les colorants xanthènes.....	5
e) Les phtalocyanines.....	6
f) Les colorants nitrés et nitrosés.....	6
g) Les colorants triphénylméthanes.....	7
I.5.2. Classification tinctoriale.....	7
a) Les colorants acides ou anioniques.....	8
b) Les colorants basiques ou cationiques.....	8
c) Les colorants réactifs.....	8
I.6. Toxicité des colorants.....	8
I.7. Procédés de traitements des colorants.....	8
I.7.1 Méthodes chimiques.....	9
a) . Les procédés d'oxydation classique.....	9
b) . Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	9
I.7.2. Méthodes physiques.....	9
a). Filtration sur membrane.....	9
b). Adsorption.....	10
C). Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).....	10
I.7.3 Méthode biologique.....	10
I.8. Conclusion.....	10

Chapitre II: Généralités sur L'Adsorption

II.1.Introduction.....	13
II.2.Définition de l'ADSORPTION	13
II.2.1.Adsorption Physique	13
II. 2.2. Adsorption chimique	14
II.3. Les adsorbant	15
Tableau II .2 : les principes adsorbants.	16
II.4. Les facteurs influençant l'adsorption	16
.II.4.1 La Température	16
II.4.2. Nature de l'adsorbant.....	16
II.4.3. Naturede l'adsorbat	16
II.4.4. le pH.....	17
II.4.5. La Concentration	17
II.4.6. Polarité	17
II.4.7.La surface spécifique des adsorbants	17
II.5. Isothermes d'adsorption	17
II.6. Classification des isothermes d'adsorption	18
II.6.1. Classe L.....	18
II.6.2. La classe S.....	18
II.6.3. La classe C	19
II.6.4. La classe H.....	19
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	19
II.7.1. Modèle de Langmuir	19
. II.7.2Isotherme de Freundlich.....	20
II.7.3 Isotherme de Temkin.....	20
II.7.4.Modèle de Redlich–Peterson.....	20
II.8. Thermodynamique d'adsorption.....	21
II.9. Cinétiques d'adsorption	21
II.10.Mécanismes de transport	22
II.10.1. Transfert de masse externe (résistances de surface).....	22
III.10.2.Transfert de masse interne macroporeux	22
III.10.3. Transferts de masse internes microporeux.....	22
II.10.4. Cinétique d'adsorption intrinsèque (Réaction d'adsorption)	23
II.11. Conclusion	22

Chapitre III : Les Microsphères

III.1. Introduction	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Définition d'une microsphère.....	24
III.3. Types de microsphères :	25

III.4. Préparation des microsphères :	25
III.4.1. Les procédés mécaniques :	27
III.4.1.1. Pulvérisation-séchage (spray-drying).....	27
III.4.1.2. Pulvérisation-congélation (ou spray-congealing) :	27
III.4.1.3. Pulvérisation-enrobage (Spray-coating).....	27
III.4.1.4. Gélification de gouttes	27
III.4.1.5. Extrusion-sphéronisation.....	28
III.4.2. Les procédés chimiques :	28
III.4.2.1. Polymérisation interfaciale :	28
III.4.2.2. Polycondensation radicalaire.....	28
III.4.3. Procédés physico-chimiques.....	29
III.4.3.1. Émulsion/évaporation de solvant	29
III.4.3.2. Émulsion/extraction de solvant :	29
III.4.3.3. Coacervation (inversion de phase) :	29
III.5. Caractérisation des microsphères	32
III.5.1. Taille des particules et distribution des tailles :	32
III.5.2. Morphologie de surface et microstructures internes	33
III.5.3. La densité :	33
III.5.4. Taux de gonflement :	33
III.5.5. Angle de contact :	34
III.5.6. Analyse chimique :	34
III.5.7. Potentiel Zêta	34
III.5.8. Analyse thermique	34
III.6. Application des microsphères :	35
III.6.1. Le domaine médical et pharmaceutique	35
III.6.2. Le domaine agroalimentaire	35
III.7. Conclusion.....	35

Chapitre IV: Matériels et méthodes

IV.1. Matériels et méthodes.....	37
IV.1.1. Matériels utilisés.....	37
IV.1.2. Produits utilisés.....	37
IV.2. Élaboration des microsphères à base de PVC et d'Aliquat-336.....	39
IV.3. Caractérisation des microsphères	40
V.3.1. Analyse texturale (DRX)	41
V.3.2. Analyse infrarouge (FTIR)	41
IV.5. Tests d'adsorption.....	42

IV.6. Application d'un plan factoriel 2^3 à la modélisation de l'adsorption du rouge cibacrone.....	42
IV.6.1. Paramètres choisis	42
IV.6.2. Les niveaux des facteurs et le domaine d'étude	43
IV.6.3 Matrice des expériences.....	43
IV.6.4 L'équation du modèle	44

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Les microsphères préparées.....	45
V.2. Caractérisation des microsphères	45
V.3. Application des microsphères à l'adsorption du rouge cibacrone	46
V.3.1. La courbe d'étalonnage de la concentration du colorant rouge cibacron	46
V.4. Modélisation par la méthode des plans d'expériences	47
V.4.1. La matrice d'expériences et la quantité du colorant adsorbée	47
V.4.2. La matrice des effets et calcul des coefficients	48
V.5. La signification des effets.....	49
V.5.1. Calcul de la variance	50
V.5.2. Test de Student.....	50
V.6. Analyse ANOVA et validation du modèle	51
V.7. Coefficient de corrélation	52
Conclusion générale	56
Références bibliographiques.....	57

Liste des tableaux

Chapitre II : Généralités sur l'absorption

Tableau I.1 : Les différentes entre l'adsorption chimique et physique.....15

Tableau I.2 : les principes adsorbants.....16

Chapitre III : Généralités sur les microsphères

Tableau III.1 : Les trois grandes classes de procédés industriels de microsphère.....27

Tableau III.2 : Classification des techniques d'encapsulation selon la nature du procédé.....32

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Tableau IV.1 : Les différents produits utilisés avec leur propriétés.....38

Tableau IV.2 : Les valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....43

Tableau IV.3 : Les différentes conditions opératoires employées pour préparer les différentes microsphères ; la matrice des expériences.....44

Chapitre V : Résultats et discussion

Tableau V.1 : Matrice d'expériences avec la réponse q (mg/g).....49

Tableau V.2 : Matrice des effets.....50

Tableau V.3 : Les coefficients du modèle obtenus à partir de la matrice de Yates.....51

Tableau V.4 : Les réponses expérimentales utilisées pour le calcul de la variance.....51

Tableau V.5 : Calcul du test(t) de Student pour chaque effet.....53

Tableau V.6 : Analyse de la variance et calcul de la valeur du F_{obs}54

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorantes

Figure. I.1 Structure chimique de colorants azoïques.....	4
Figure. I.2 Structure chimique de colorant santhraquinoniques.....	5
Figure. I.3 Structure chimique de colorantsindigoïdes.....	5
Figure. I.4 Structure chimique de colorants xanthènes.....	6
Figure. I.5 Structure chimique de colorants phtalocyanines.....	6
Figure. I.6 Structure chimique de colorants nitrés et nitrosés.	7
Figure. I.7 Structure chimique de colorants phtalocyanines.	7

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Figure I.1 : Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	14
Figure I.2 : Allures des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Gille.....	18

Chapitre III: Généralité sur les microsphères

Figure III.1 : Image au microscope électronique à balayage (MEB) de la section d'une (A) microsphère et (B) microcapsule.....	25
Figure III.2 Différents formes de microsphères et microcapsules.....	26
Figure III.3 Méthodes de fabrication des microsphères.....	26
Figure III.4. Réticulation interfaciale des microcapsules par coacervation complexe (procédé physico-chimique).....	31
Figure III.5 : Schéma des interactions entre les différents composants lors d'un procédé basé sur la séparation de phase.....	31

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Figure IV.1 : Formule développée du rouge cibacrone.....	39
Figure IV.2 : Formule développée de l'aliquat-366.....	39
Figure IV.3 : La solution polymère sous agitation.....	40
Figure IV.4 : Schéma de protocole utilise pour élaboration les microsphères	41
Figure IV.5 : La solution mère et les solutions filles de différentes concentrations.....	42
Figure IV.6 : Domaine d'étude et les niveaux des facteursutilisés.....	44

Chapitre V: Résultats et discussion

Figure V.1 : Images des microsphères préparées(a) avant et (b) après adsorption du colorant rouge cibacrone.....	47
Figure V.2 :analyse de DRX de la microsphère M ₃	48
Figure V.03 : Courbe d'étalonnage de colorant rouge cibacrone.....	48

Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
q_{\max}	capacité maximale d'adsorption à saturation	(mg/g)
q_e	capacité d'adsorption à l'équilibre	(mg/g)
C_i	concentration initiale	(mg/L)
K_F	constante de Freundlich	-
K_L	Energie d'adsorption ou constante de Langmuir	
V	volume de l'adsorbat	(L)
m	La masse de l'adsorbat	(g)
R	la constante des gaz parfaits (8.314)	(J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
pH	Potentiel d'hydrogène	-
T	Température	K
t	Temps	min, s et heures
R^2	Facteur de corrélation	-
n	nombre d'expériences	-
P	nombre de facteurs incluant la constante	-
T	test de Student	
Δ_H	La variation de l'enthalpie	(cal/mole).
Δ_S	La variation de l'entropie	(cal/mole K ⁻¹).
Δ_Q	variation de la chaleur d'adsorption	(kJ/mole)
θ	taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est :donné par la relation	
q^{cal}	Capacité adsorbé par les colorants	(mg/g)
Ei	Les erreurs entre la capacité expérimentale et capacité calculée	
s_i^2	la variance commune des résidus	

Liste des abréviations

abréviation	Signification
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
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 associée à SCEL
CMR	Le carré moyenne associée à SCER
UV-VIS	La spectroscopie ultraviolet-visible
CR	Rouge cibacrone
DMF	Diméthylformamide

Introduction générale

Introduction générale

Dans les circonstances actuelles, l'homme cherche toujours à obtenir un environnement propre et non pollué, en évitant autant que possible les matières polluantes et parmi celles courantes les plus importantes figurent les colorantes. Car ils sont nocifs pour la santé humaine

Les chercheurs scientifiques de différentes disciplines (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées [1]

Il ya aujourd'hui différents procédés qui sont très bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie. Alors il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer les colorantes 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

La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode très efficace et simple dans son utilisation [2] ; Cette méthode est basée sur les propriétés de surfaces et la texture d'un solide qu'on appelle adsorbant. Plusieurs matériaux sont utilisés comme adsorbant et les plus répandus sont le charbon actif, les zéolites, les argiles, les alumines et les résines [3].

Les objectifs de notre travail est Préparation de microsphère par méthode d'inversion de phase (coacervation) après sa Modalisation par l'application de la méthode du plan d'expériences du phénomène d'adsorption.

Cette mémoire est composée de cinq chapitres. Les trois premiers chapitres concernent respectivement des généralités sur l'adsorption, les colorants et les microsphères. Le quatrième chapitre décrit les matériels et les méthodes de préparation et d'application des microsphères et Cinquième chapitre on a Modalisée les résultats obtenir par méthode du plan d'expériences.

Chapitre I :

Généralités sur les colorants

I.1. Introduction

Depuis l'Antiquité, les humains ont utilisé des colorants trouvés dans les plantes pour colorer la peau des animaux ou divers ustensiles. C'est ainsi que le processus de teinture a commencé. Avec le passage du temps et le développement de l'industrie, divers produits chimiques ont été utilisés dans la teinture et différents types de colorants ont été développés et l'Allemagne est considérée comme l'un des pays les plus importants dans ce domaine mais, avec l'utilisation généralisée de colorants synthétiques, certains d'entre eux sont devenus dangereux pour la santé humaine et l'environnement.

La molécule colorante est un chromogène, plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [4].

I.2. Définition des colorants

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans le quel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière [5]. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [6].

I.3. Propriétés des colorants

Les colorants textiles ont quatre propriétés importantes :

- 1) La solubilité en solution aqueuse, soit de façon permanente ou temporaire lors de teinture
- 2) La capacité d'être absorbés et retenus par la fibre (substantivité) ou à être combinés chimiquement avec elle (réactivité).
- 3) La solidité, c'est-à-dire la capacité à résister aux traitements qui subissent les matières textiles dans les processus de fabrication et en utilisation normale [7].

I.3. Utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants

- Dans l'industrie du textile, et du cuir
- 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 [2].

I.5. Classification des colorants

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

I. 5.1. Classification selon constitution chimique

a) 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 [3].

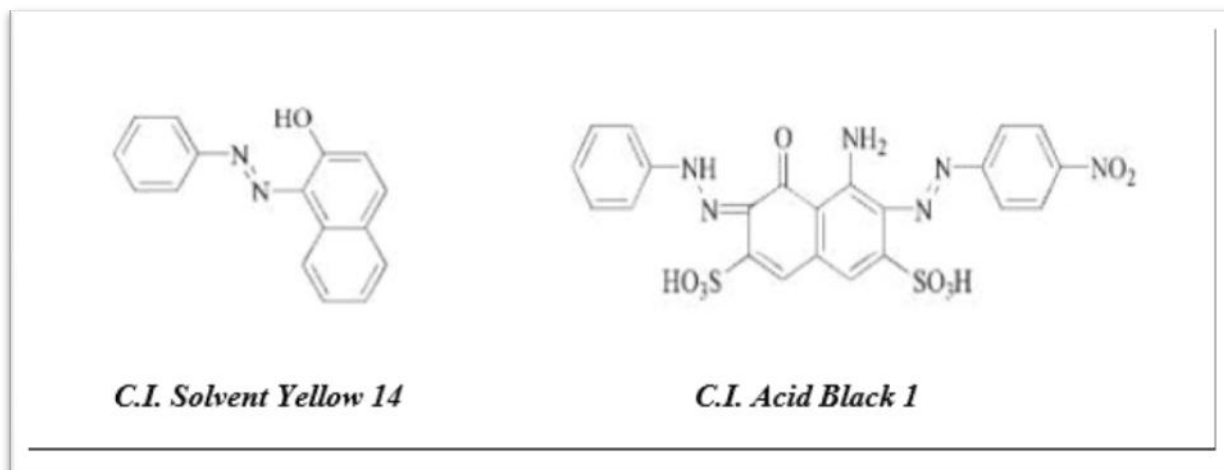


Figure I.1 Structure chimique de colorants azoïques.

b) Les colorants anthraquinoniques

La formule générale des colorants anthraquinoniques, dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [5]. Ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques[1].

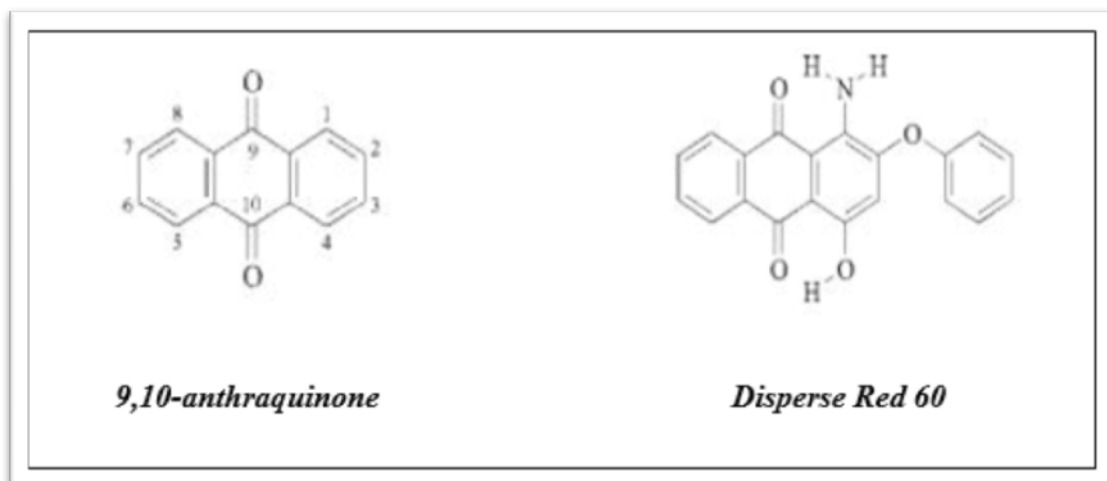


Figure I.2 Structure chimique de colorants anthraquinoniques.

c) 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 [1]

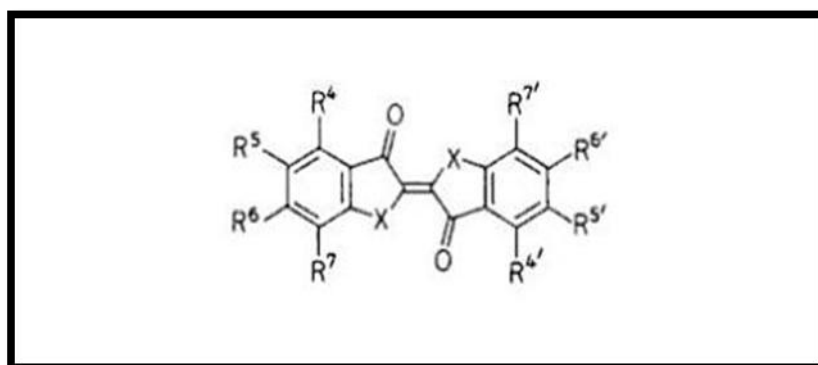


Figure I.3 : Structure chimique de colorants indigoïdes.

d) Les colorants xanthènes

fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence

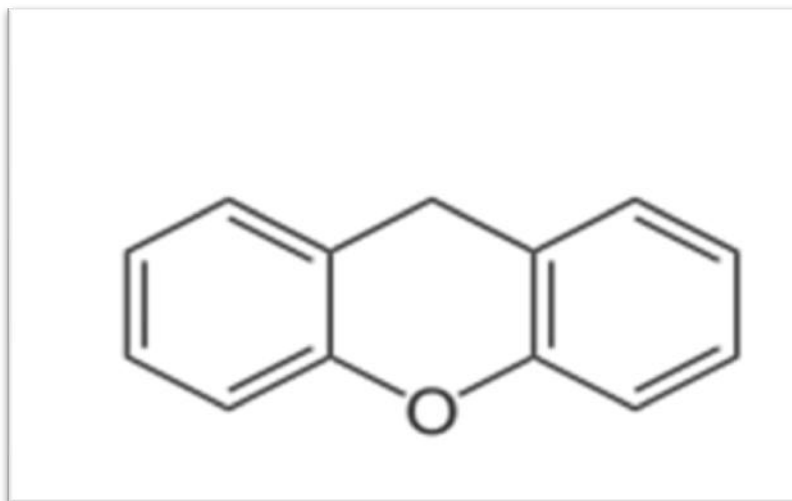


Figure I.4 Structure chimique de colorants xanthènes.

une des plus importantes classes de colorants fluorescents comprenant la fluorescéine, les éosines, et les rhodamines

e) Les 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.).

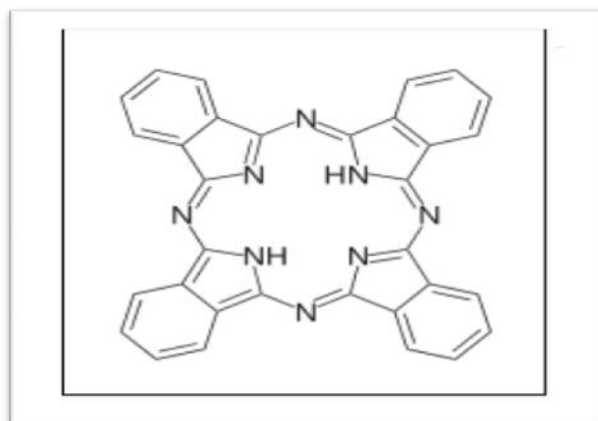


Figure I.5 Structure chimique de colorants phtalocyanines.

f) Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants 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).

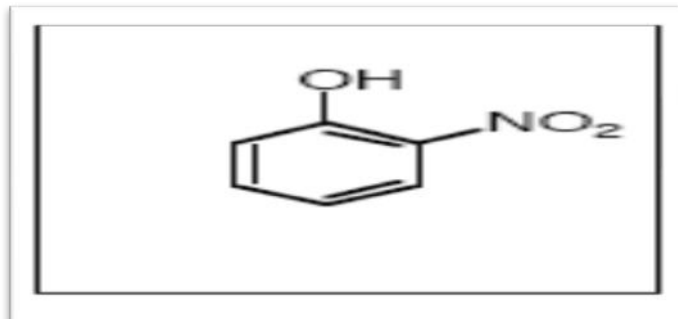


Figure I.6 Structure chimique de colorant snitrés et nitrosés.

g) 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.

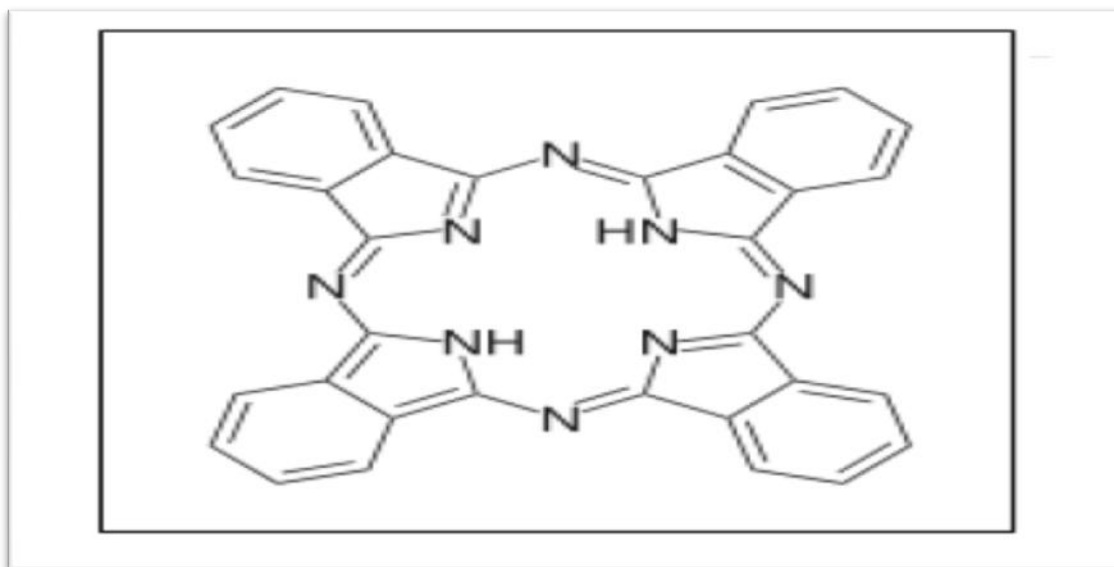


Figure I.7 :Structure chimique de colorants phtalocyanines.

I.5.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses

fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes

a) Les colorants acides ou anioniques

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. [1]

b) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [7]

c) Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.[1]

I.6. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [5].

I.7. Procédés de traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, ...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide [8].

I.7.1 Méthodes chimiques

a) Les procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur [7].

b) Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [7].

I.7.2. Méthodes physiques

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméant purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

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, mais l'osmose inverse reste la plus répandue.

Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [7].

Osmose inverse

Le principe de l'osmose inverse est le suivant : si l'on applique à une solution aqueuse, en contact avec une membrane semi-perméable, une pression supérieure à la pression osmotique, de l'eau pure traverse alors la membrane[9].

b) Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur mais il reste très onéreux. Des recherches ont opté pour valoriser ou utiliser certaines matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'élimination des colorants par adsorption [7].

C) Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [10].

I.7.3 Méthode biologique

- **Traitements aérobie et anaérobie.**

Mais ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre ; il devient donc nécessaire de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète [2]

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une explication des colorantes, leurs propriétés et les types plus importants, et nous avons également présenté les différentes méthodes scientifiques de traitement des colorantes.

Chapitre II :
Généralités sur l'adsorption

II.1.Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation.

II.2.Définition de l'ADSORPTION

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface du solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption[11].

II.2.1.Adsorption Physique

L'adsorption d'un soluté(adsorbat), contenu dans un fluide, sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du l'adsorbat l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz de l'adsorbat[12].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

-La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide

- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [14].

II.2. Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbé et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification chimique des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [13].

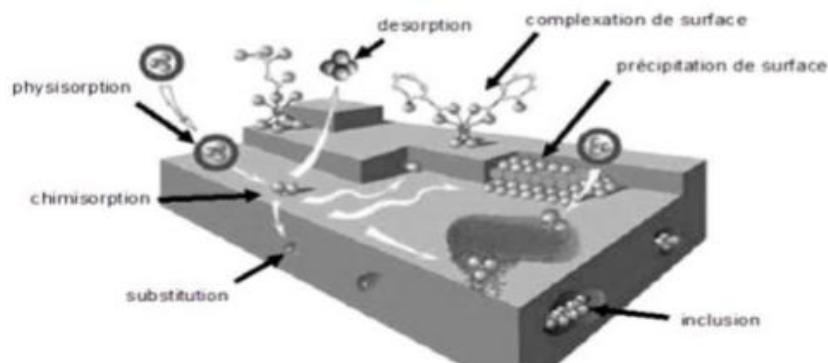


Figure II.1: Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [13].

Il Ya plusieurs différences entre l'adsorption chimique et physique présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : Les différences entre l'adsorption chimique et physique.

Propriétés	l'adsorption chimique	l'adsorption physique
La desorption	Difficile	Facile
Température de processus	Elevée	Basse
Energie d'adsorption	100Kcal /mole	10Kcal /mole
Energie d'activation	Elevée	Faible
Nature de liaison	Chimique	physique
Couche formée	Uniquement monocouches	Mono ou multicouches
La cinétique	Lente	Très rapide

II.3. Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [15].

Tableau II .2 : les principes adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
Charbons actifs	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950
Adsorbants base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

II.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes.

II.4.1 La Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [16].

II.4.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [13].

II.4.3. Nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile

II.4.4. le pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations

II.4.5. La Concentration

Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante

II.4.6. Polarité

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Elle est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux) par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [13].

II.4.7. La surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [12].

II.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est appropriée pour décrire la répartition des molécules d'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide. Des informations importantes telles que le mécanisme d'adsorption, la favorabilité du processus d'adsorption et l'affinité adsorbat-adsorbant peuvent être obtenues. L'isotherme d'adsorption décrit la manière dont les molécules adsorbées interagissent à la surface de l'adsorbant. Il existe plusieurs équations d'isothermes disponibles pour analyser les paramètres expérimentaux de l'équilibre d'adsorption des systèmes à soluté unique. Ces différents modèles d'isotherme d'adsorption décrivent la relation entre q_e (quantité adsorbée à l'équilibre, mg/g) et C_e (concentration de l'adsorbat résiduelle dans la solution à l'équilibre, mg/L) [15].

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante:

$$q = \frac{C_1 - C_e}{V} / m \quad (\text{II.1})$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) .

C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/l).

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l).

V : volume du soluté en litre (L).

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

II.6. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue pour l'adsorption en phase liquide quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)

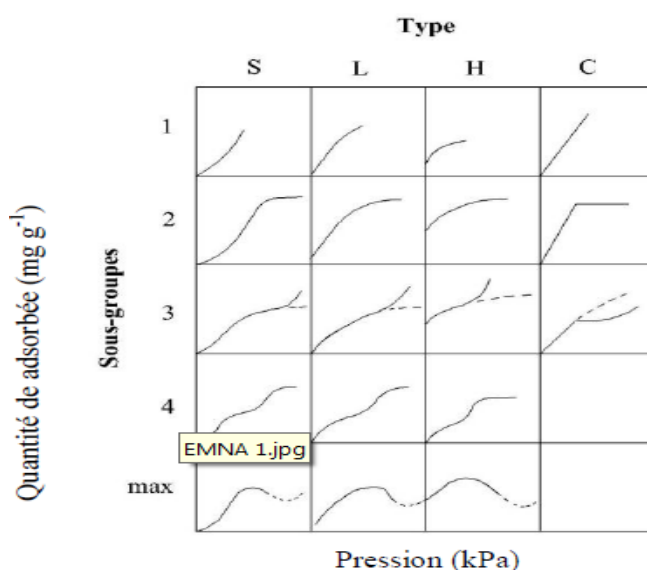


Figure II.2:1 Allures des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Gille[17]

II.6.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [11].

II.6.2. La classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [14].

L'allure initiale de la courbe indique que l'adsorption devient plus facile à mesure que la concentration augmente. En pratique, la courbe S apparaît habituellement lorsque trois conditions sont remplies. La molécule de soluté :

- (a) est monofonctionnelle ;
- (b) présente une attraction intermoléculaire modérée, l'obligeant à s'emboîter verticalement dans la couche adsorbée ;
- (c) rencontre une forte concurrence, pour des sites de substrat, par les molécules du solvant ou d'une autre espèce adsorbée.

II.6.3. La classe C

Les courbes sont sous forme de lignes avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution [17]. Cette classe est signe d'une partition constante entre l'adsorbât et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

II.6.4. La classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [11].

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbé [13]

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à l'équilibre et à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le plus utilisé pour commenter les résultats [18] l'adsorption se produit sur une seule couche dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site et pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir est formulée comme suit [5].

(II.2)

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec:

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration d'équilibre (mg/L).

K_L : constant de Langmuir.

q_{\max} : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g).

. II.7.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle non linéaire dont l'équation est donnée par la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_F C_e}{n} \tag{II.3}$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l).

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

K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

$1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

II.7.3 Isotherme de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbée [13].

Le modèle de Temkin décrit l'effet de l'interaction indirect adsorbat-adsorbant. Il suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique comme impliqué dans l'isotherme de Freundlich.

La forme non linéaire du modèle d'isotherme de Temkin est exprimée par :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \cdot C_e \tag{II.4}$$

θ : Représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = \frac{x}{m} \tag{II.5}$$

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l)

K_0 : constante d'équilibre

ΔQ : variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

II.7.4. Modèle de Redlich–Peterson

Le Modèle de Redlich–Peterson est représenté par :

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}} \quad (\text{II.6})$$

Avec,

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) .

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

K_R, a_R et b_R : Les constantes des Redlich-Peterson

II.8. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [13].

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van'tHoff :

$$\log K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{II.7})$$

Avec

$$K_C = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (\text{II.8})$$

K_C : constante d'équilibre,

ΔH : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS : variation de l'entropie (cal/mole K^{-1}).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbé.

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbé.

T : température (K).

R : constante de gaz parfaite .

II.9. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide [6]. Les vitesses auxquelles les molécules sont transférées de la solution à la surface de l'adsorbant et y sont accumulées déterminent la cinétique d'adsorption et donc l'efficacité du procédé d'adsorption. L'étude de la cinétique fournit un aperçu du mécanisme possible de l'adsorption avec les types de réactions [15].

II.10. Mécanismes de transport

D'une manière générale, il y a trois étapes dans un processus d'adsorption ; (i) le transfert de masse externe de l'adsorbat du sein de la solution vers la surface externe de l'adsorbant, (ii) la diffusion interne de l'adsorbat aux sites d'adsorption et (iii) l'adsorption elle-même. Quelconque des trois étapes peut être l'étape la plus lente déterminant la vitesse globale des interactions et donc la cinétique du processus d'adsorption. Si l'étape (i) est la plus lente, l'adsorption sera un processus limité par le transport externe (un procédé physique) et les interactions réelles avec la surface solide peuvent ne pas être importantes pour déterminer l'efficacité d'adsorption du solide. Lorsque l'étape (ii) est l'étape la plus lente, le processus physique de diffusion à travers les pores sur l'issue du procédé et l'efficacité du solide comme adsorbant peut difficilement être améliorée. Ce n'est que lorsque l'étape (iii) est la plus lente, que l'adsorption est contrôlée par réaction chimique et que l'efficacité de l'adsorbant peut être influencée par un contrôle approprié des interactions. Habituellement, l'étape (i) est l'étape limitant la vitesse dans des systèmes qui sont caractérisés par un mauvais mélange, une faible concentration d'adsorbat et une petite taille de particule de l'adsorbant. En revanche, lorsqu'il s'agit d'un adsorbant poreux, la diffusion interne devient importante lorsque l'adsorbat est présent à une plus grande concentration, l'adsorbant est constitué de grosses particules et un bon mélange est assuré[15].

II.10.1. Transfert de masse externe (résistances de surface)

Le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

III.10.2. Transfert de masse interne macroporeux

Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

III.10.3. Transferts de masse internes microporeux

Ce transfert décrit la diffusion de l'adsorbt à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule de l'adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s)[13].

II.10.4. Cinétique d'adsorption intrinsèque (Réaction d'adsorption)

Les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. La réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbés, la molécule est considérée comme immobile[15].

II.11. Conclusion

Ainsi certains types des adsorbats les plus utilisées, les paramètres influençant le procédé d'adsorption. Et nous avons expliqué la cinétique et la modélisation de cette phénomène.

Chapitre III :

Les Microsphères

III.1. introduction

Historiquement, la recherche sur les microsphères a débuté dans les années 20 du siècle précédent dans le domaine biomédical. Les premiers scientifiques à se pencher sur le problème n'ont pas découvert le concept, mais l'ont seulement emprunté à la nature qui produit des microsphères depuis des millions d'années. À partir de 1946, lorsqu'a commencé la recherche sur la synthèse de polymères synthétiques, la préparation de particules par polymérisation en émulsion et suspension a été systématiquement étudiée. Les années 60 ont vu émerger les premières études de préparation de microsphères à base de polymère naturel ou extrait de substances naturelles.

Dans ce chapitre nous allons exposer les notions générales portées sur microsphère en se basant sur les différents mécanismes, les types des microsphères et les différentes méthodes de préparation des microsphères. Nous allons aussi parler de la caractérisation des microsphères. Enfin quelques domaines des applications des microsphères.

III.2. Définition d'une microsphère

Les microsphères sont souvent décrites comme étant des objets sphériques uniformes du cœur à la surface de taille comprise entre 20 nm et 2000 μm , composées d'un ou plusieurs matériaux polymériques. Ils peuvent être appelées billes ou microbilles, suivant le procédé de fabrication. Les microcapsules sont sensiblement similaires aux microsphères, mais elles sont constituées d'une substance cœur comprenant le composé actif et d'une matrice polymère formant une capsule ou paroi (barrière protectrice ou excipient) [19]. Voir la figure (III.1).

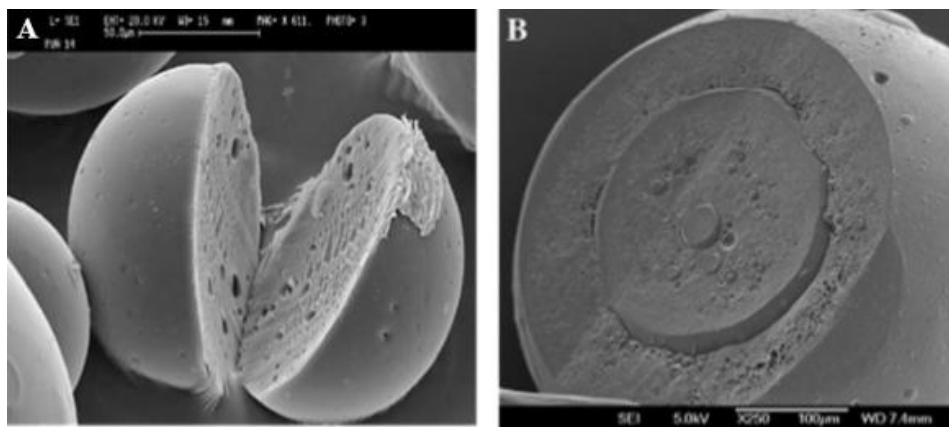


Figure III.1 : Image au microscope électronique à balayage (MEB) de la section d'une (A) microsphère et (B) microcapsule [15].

D'autre part une microsphère est une petite particule de géométrie sphérique avec un diamètre de l'ordre du micromètre (entre 1 μm et 1 mm). Les microsphères sont parfois appelées « microparticules ».

III.3. Types de microsphères

Les microparticules peuvent présenter plusieurs types de structures dont les deux plus simples sont la structure réservoir et la structure matricielle caractérisant respectivement la microcapsule et la microsphère. En fait, toutes les structures intermédiaires sont possibles et la frontière entre microcapsule et microsphère n'est pas toujours bien définie. Pour ce qui concerne le facteur forme, les microcapsules ne sont pas nécessairement sphériques. Lorsqu'une particule solide est encapsulée, la membrane de la microcapsule épouse généralement les contours de la particule, ce qui conduit à une grande variété de formes. En revanche, la taille est un dénominateur commun à ces systèmes : elle est comprise entre 1 et 1000 μm . En deçà, on parlera de nanoparticules, au-delà c'est le domaine des minigranules. La figure III.2 montre les différentes configurations structurales des systèmes microcapsules et présente comment l'ingrédient actif est distribué dans la matrice polymère [15].

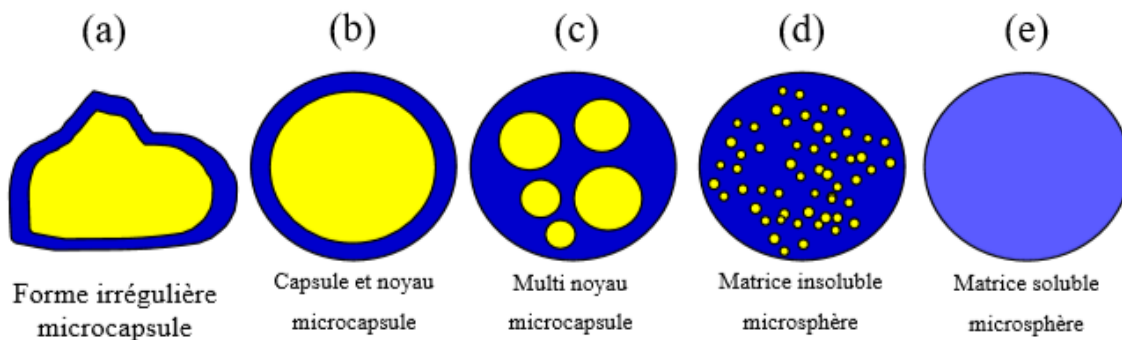


Figure III.2 : Différents formes de microsphères et microcapsules [15].

III.4. Préparation des microsphères :

Les microsphères sont préparées soit à partir de molécules inorganiques et/ou organiques se présentant sous forme de monomères, soit à partir de polymères d'origine naturelle, semi synthétique ou synthétique. Elles sont fabriquées par une large variété de techniques de polymérisation que nous allons détailler par la suite. Ces nombreuses méthodes donnent naissance à des microsphères de taille, forme, texture (porosité et surface spécifique) et structure (réseau, rigidité) différentes.

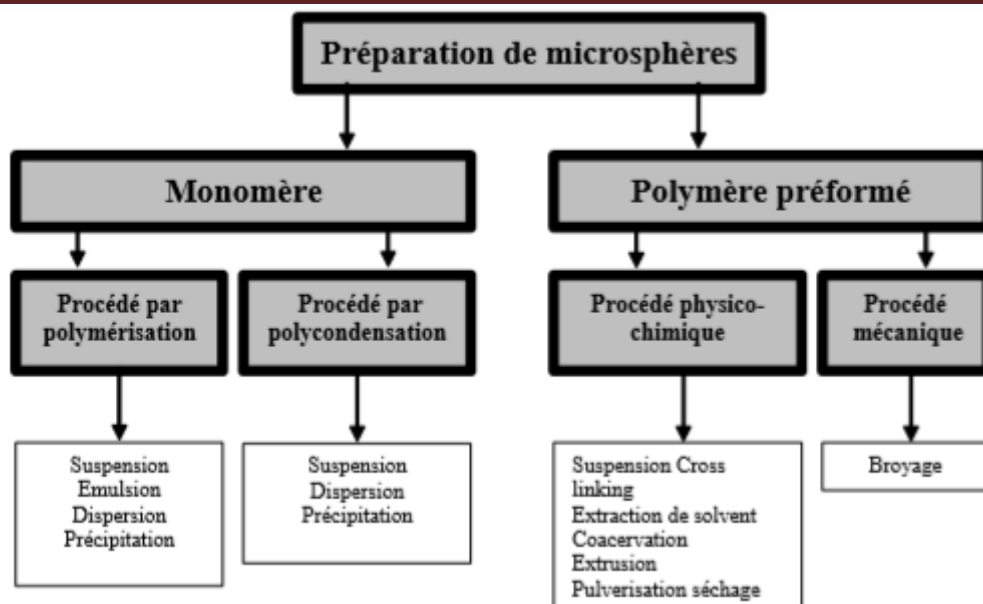


Figure III.3 : Méthodes de fabrication des microsphères [20].

La préparation de microsphères polymériques est usuellement décrite en termes de procédé de formation (procédés mécaniques, procédés chimiques, procédés physico-chimiques), voir le tableau III.1 ou par les matériaux précurseurs (monomères ou polymères). (Figure III.3). C’est cette dernière classification qui sera retenue dans la suite de ce paragraphe.

Tableau III .1 : Les trois grandes classes de procédés industriels de microsphère [5].

Procédés physico-chimiques	Procédés mécaniques	Procédés chimiques
<ul style="list-style-type: none"> • Séparation de phases ou coacervation (simple ou complexe) • Evaporation – extraction de solvant • Gélification thermique d’émulsions (ou hot melt) 	<ul style="list-style-type: none"> • Nébulisation /Séchage (spray-drying) • Gélification ou congélation de gouttes (prilling) • Enrobage en lit fluidisé (spray-coating) • Extrusion/sphéronisation 	<ul style="list-style-type: none"> • Polycondensation interfaciale • Polymerisation interfaciale • Polymérisation en milieu dispersé (émulsion, miniémulsion, microsuspension...) par voie radicalaire ou anionique

III.4.1. Les procédés mécaniques

Les procédés mécaniques mettent en œuvre des techniques de pulvérisation (spray-drying, spray-coating), de formation de gouttes ou gouttelettes (priling) et d'extrusion (extrusion/sphéronisation) [22].

III.4.1.1. Pulvérisation-séchage (spray-drying)

Dans cette procédure, des petites gouttes de sol de silice sont pulvérisées dans un four à 400°C. Il en résulte une évaporation de l'eau et la polycondensation dans les gouttes. Les particules sphériques obtenues par cette voie sont sujettes à une modification de porosité par un traitement hydrothermique. Les paramètres de température et de flux sont ajustés de telle sorte à obtenir des particules de taille homogène et non agrégées [20].

La pulvérisation-séchage est un procédé basé sur le séchage d'une brume de solution polymère dans l'air chaude. Le polymère est tout d'abord dissous dans un solvant organique volatil approprié. Le principe actif est alors dispersé dans la solution polymère sous homogénéisation à grande vitesse. Cette dispersion est alors pulvérisée dans un courant d'air chaud. L'atomisation permet la formation de petites gouttes (brume fine) desquelles le solvant s'évapore instantanément menant à la formation de microsphères de taille comprise entre 1-100 μm [15].

III.4.1.2. Pulvérisation-congélation (ou spray-congealing) :

La pulvérisation-congélation est similaire au procédé pulvérisation-séchage à la différence qu'il utilise un courant d'air froid. Tout d'abord, le polymère est dissous dans un solvant organique volatil approprié. Le principe actif est alors dispersé dans la solution polymère sous homogénéisation à grande vitesse. Cette dispersion est ensuite atomisée dans un courant d'air froid. Le transfert de chaleur entre l'air froid et les gouttelettes de la solution est amorcé induisant la solidification des gouttelettes avant le contact avec la paroi de la chambre de refroidissement [15].

III.4.1.3. Pulvérisation-enrobage (Spray-coating)

Le procédé d'enrobage, largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique, est l'un des procédés industriels les plus anciens pour former de petites particules [15]. L'enrobage comprend trois étapes. D'abord, la poudre de particules est pulvérisée et fluidisée par l'air. Ensuite, le matériau enrobant est pulvérisé sur les particules suspendues. Enfin, le séchage et l'enrobage par film sont effectués [21]. Dans ce procédé, le matériau d'enrobage est pulvérisé progressivement sur des particules de noyau mises en suspension sur un jet d'air en les enveloppant, puis est solidifié par évaporation ou refroidissement du solvant [15].

III.4.1.4. Gélification de gouttes

La gélification de gouttes est basée sur la formation d'une solution, dispersion ou émulsion de matière active dans une solution aqueuse de polymères capables de former des gels sous une action extérieure, physique ou chimique. La parallélisation permet aussi l'application de ces procédés au stade industriel. Les diamètres des microparticules obtenues ont des valeurs comprises entre 200 μm et 800 μm [20].

III.4.1.5. Extrusion-sphéronisation

La sphéronisation décrit un procédé dans lequel des matériaux structurés et typiquement humides avec des propriétés plastiques sont transformés en une forme plus sphérique. La masse préformée après extrusion doit subir des forces mécaniques pour créer une déformation plastique et un compactage des surfaces des particules [15].

III.4.2. Les procédés chimiques

Les procédés chimiques sont basés sur la formation in situ du matériau enrobant par polycondensation, polymérisation radicalaire, ou polymérisation (polyaddition) anionique d'unités monomères. Ils se démarquent ainsi des deux classes de procédés décrites précédemment, qui font appel à des agents enrobants préformés, tels que des polymères ou des lipides [22].

III.4.2.1. Polymérisation interfaciale

La polycondensation interfaciale met en jeu deux monomères ayant des groupes fonctionnels complémentaires (A et B), chacun soluble dans une des phases d'un système diphasique. La polycondensation interfaciale permet une production rapide de polymères à l'interface de gouttelettes dans des conditions normales de température et de pression. La polycondensation implique l'intervention de deux monomères, chacun initialement dissous dans l'une des deux phases non miscibles entrant en jeu. La polycondensation interfaciale est donc une réaction hétérogène [23].

III.4.2.2. Polycondensation radicalaire

Est un Procédés basés sur la polymérisation radicalaire ou anionique en milieu dispersé. Il s'agit des procédés de polymérisation ensuspension,émulsion,dispersion.

a) La polymérisation en suspension

Dans cette méthode, une molécule de bas poids moléculaire, un polyéthoxysilane (PES) est d'abord préparée par une hydrolyse partielle de tétraéthoxysilane (TEOS). Le PES est agité dans un mélange eau-alcool pour former des gouttes en suspension, suivi d'une addition d'un catalyseur (ammoniac, NaF, KF...) de polycondensation [20].

b) Polymérisation en émulsion

Les émulsions sont typiquement employées pour former des sphères uniformes à l'échelle de nanomètre (0,1–10 μm). La technique comporte typiquement la dispersion d'un monomère dans l'eau avec un initiateur hydrosoluble [15].

c) Polymérisations en dispersion

Elle est utilisée pour décrire en général les dispersions liquide/solide, mais aussi pour les procédés qui peuvent être assimilés comme « la polymérisation par précipitation stabilisée ».

III.4.3. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques sont basés sur la maîtrise :

- de variations de solubilité et de conditions de précipitation des agents enrobant (coacervation simple et coacervation complexe) ;
- de changements d'état (fusion, solidification et gélification thermique d'émulsions) des agents enrobant [22].

III.4.3.1. Émulsion/évaporation de solvant

La méthode de microencapsulation par évaporation de solvant repose sur l'évaporation de la phase interne d'une émulsion sous agitation. Initialement, le matériau d'enrobage, généralement un polymère hydrophobe, est dissous dans un solvant organique volatil (chlorure de méthylène, chloroforme...). La molécule active à encapsuler est alors soit dissoute, soit dispersée dans la solution organique. Dans l'étape suivante, la phase organique est émulsionnée sous agitation dans une phase dispersante non solvant du polymère, généralement de l'eau, contenant un agent tensioactif tel que l'alcool polyvinylique. Une fois l'émulsion établie, le solvant organique diffuse progressivement dans la phase continue sous agitation pour s'évaporer, laissant le polymère précipiter sous forme de microsphères [22].

III.4.3.2. Émulsion/extraction de solvant

Dans la formulation des microparticules polymériques à libération prolongée, un des paramètres importants qui influence fortement le profil de libération est la taille des particules. Les paramètres opératoires principaux influençant la taille des gouttelettes de la phase dispersée-précurseurs des microparticules pendant l'étape d'émulsification sont la viscosité de la phase dispersante, l'agitation et la prédiction de la taille des gouttelettes [24].

III.4.3.3. Coacervation (inversion de phase)

Le terme de coacervation décrit le phénomène de désolvatation de macromolécules, conduisant à une séparation de phases au sein d'une solution. Tout facteur tendant à réduire la solvatation d'un polymère en affectant les propriétés du solvant ou la charge de la macromolécule va induire ce phénomène. À l'issue de la coacervation, deux phases seront en présence dans le milieu : l'une riche en polymère et pauvre en solvant, le coacervat, l'autre pauvre en polymère et riche en solvant, le surnageant [22].

Dans un processus de coacervation induit par l'addition d'un agent de coacervation, trois types d'interactions sont à envisager : interaction entre le polymère et le solvant ($\Delta_{int}E_1$), entre le solvant et l'agent de coacervation ($\Delta_{int}E_2$), et entre le polymère et l'agent de coacervation ($\Delta_{int}E_3$), comme illustré sur la Figure 05 [24].

- la désolvatation simultanée de deux polyélectrolytes hydrosolubles portant des charges opposées est provoquée par une modification de pH du milieu aqueux, on parlera de

coacervation complexe, En effet, la structure du coacervat est « complexe » puisqu'elle comprend deux polymères, par opposition à la coacervation simple qui génère des gouttelettes de coacervat constitué d'un seul polymère [25]. Le procédé de microencapsulation par coacervation complexe se déroule de la façon suivante (figure III .4).

- La coacervation simple se rapporte aux procédés faisant intervenir la désolvation d'un seul polymère par l'un des facteurs suivants : abaissement de température, addition d'un non-solvant, addition d'électrolytes, addition d'un deuxième polymère incompatible. Ce phénomène peut se dérouler en milieu aqueux ou organique. Dans le premier cas, c'est un polymère hydrophile qui formera le coacervat. Dans le premier cas, c'est un polymère hydrophile qui formera le coacervat, par exemple la gélatine qui peut être dissolvante par addition de sulfate de sodium. Dans le deuxième cas, c'est un polymère hydrophobe qui sera désolvante, par exemple l'éthylcellulose. Ce principe de microencapsulation permet aussi de fabriquer des microsphères biodégradables injectables à libération prolongée. Les étapes du procédé sont en tous points identiques à celles décrites pour la coacervation complexe (figure III.4) [25].

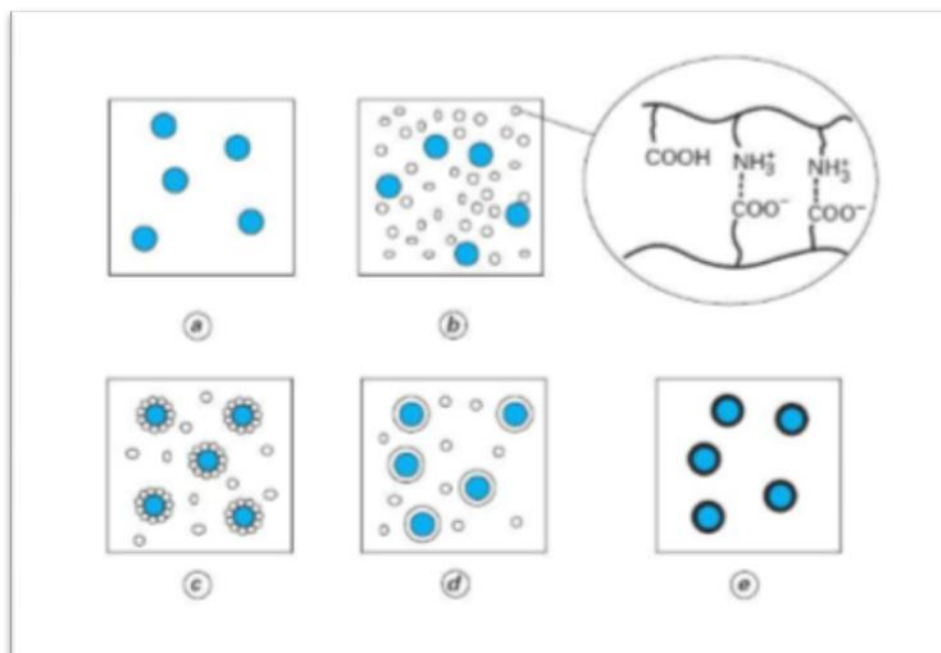


Figure III.4. Réticulation interfaciale des microcapsules par coacervation complexe (procédé physico-chimique)[21].

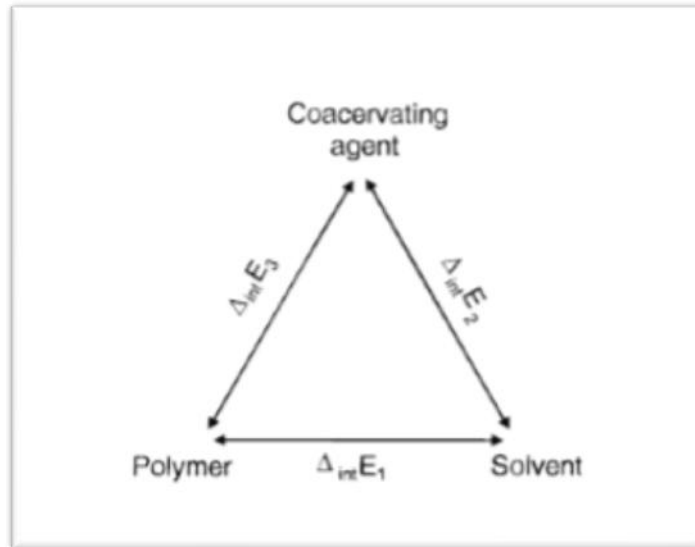


Figure III.5 : Schéma des interactions entre les différents composants lors d'un procédé basé sur la séparation de phase [25].

Tableau III.2 : Classification des techniques d'encapsulation selon la nature du procédé.

Type de procédé	Mode d'encapsulation	Gamme de tailles de microcapsules obtenues	Types de produits obtenus
Procédés physico-chimiques	Séparation de phases ou coacervation (simple ou complexe)	2 – 1200 μm	Microcapsules Microsphères
	Evaporation – extraction de solvant	0,5 – 200 μm	Microsphères
	Gélification thermique d'émulsions (hot melt)		Microsphères
Procédés chimiques	Polycondensation interfaciale	2 – 2000 μm	Microcapsules
	Polymérisation interfaciale	2 – 2000 μm	Microcapsules
	Polymérisation en milieu dispersé par voie radicalaire ou anionique		Microsphères
Procédés mécaniques	Nébulisation/séchage (spray drying)	1 – 200 μm	Microsphères
	Gélification ou congélation de gouttes (prilling)	200 – 800 μm	Microsphères
	Enrobage en lit fluidisé (spray-coating)	35 – 5000 μm	Microcapsules
	Extrusion/sphéronisation	$\geq 200 \mu\text{m}$	Microsphères

III.5. Caractérisation des microsphères

La caractérisation des microsphères implique habituellement la mesure et la détermination de la taille des particules, de la distribution de tailles des particules, de la morphologie de surface, de la structure interne (porosité), de la mouillabilité (angle de contact), de la surface spécifique, de la tortuosité des pores, du degré de gonflement, de la charge des additifs, du potentiel zêta, de la teneur en solvant résiduel et du poids moléculaire du polymère. Pour les microcapsules, l'épaisseur de la membrane peut également être déterminée. Dans le cas des microsphères, l'état physique de la matière active dispersée dans une matrice polymère [15].

III.5.1. Taille des particules et distribution des tailles

La séparation des microsphères en différentes fractions de taille peut être déterminée en utilisant un tamis à agitateur mécanique. Une série de tamis en acier inoxydable standard sont disposés dans l'ordre de la dimension d'ouverture des mailles décroissante. Une quantité de microsphères est placée sur le tamis supérieur. Les tamis sont agités pendant une période de temps, puis les particules sur chaque tamis sont pesées. La taille des particules peut être aussi, déterminée par microscopie optique à l'aide d'un micromètre oculaire étalonné.

Le dimensionnement des particules en utilisant la diffraction laser automatisée est devenu la méthode de choix en raison de la vitesse d'analyse et de la capacité de manipuler un grand nombre de particules. Une taille moyenne des particules, un profil de distribution

de fréquence (en nombre ou en volume) et un indice de polydispersibilité sont habituellement obtenus en sortie de l'instrument [15].

III.5.2. Morphologie de surface et microstructures internes

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique la plus largement utilisée pour l'examen de la morphologie externe des particules telles que la taille, la forme et la texture de surface ainsi que les microstructures internes, y compris l'épaisseur et la porosité des parois. L'utilisation du MEB permet la visualisation de la structure interne d'échantillons préparés à partir de microsphères en utilisant une coupure de microtome ou une congélation-fracture ; La microscopie optique (LM) fournit un contrôle sur les paramètres de revêtement dans le cas de microsphères à double paroi. Les structures de microsphères peuvent être visualisées avant et après le revêtement et le changement peut être mesuré au microscope. La microscopie confocale à balayage laser (MCBL) est une technique permettant d'obtenir des images optiques à haute résolution avec une sélectivité en profondeur [15].

III.5.3. La densité

La densité des microsphères peut être mesurée en utilisant un pycnomètre multivolume. L'échantillon pesé avec précision dans une tasse est placé dans le pycnomètre multivolume. L'hélium est introduit dans la chambre d'expansion à pression constante. Ensuite, l'hélium est laissé se dilater. Cette expansion entraîne une diminution de la pression dans la chambre. On note deux lectures consécutives de réduction de pression à différente pression initiale. À partir de deux lectures de pression, on détermine le volume et donc la densité des microsphères [15].

III.5.4. Taux de gonflement :

La cinétique de gonflement des microsphères peut être déterminée par le taux de gonflement à un moment donné. Des microsphères sèches sont immergées dans un solvant à température ambiante. Ensuite, l'échantillon est retiré de l'eau distillée et est fréquemment pesé après avoir été essuyé avec du papier filtre. Ainsi, le poids humide des microsphères est enregistré pendant la période de gonflement à des intervalles de temps réguliers. Le taux de gonflement $(W_h - W_s)/W_s$ est défini comme le rapport du poids total de l'eau absorbée par les microsphères gonflées au poids des microsphères sèches, où W_h est le poids des microsphères gonflées et W_s le poids des microsphères à l'état sec [15].

III.5.5. Angle de contact

L'angle de contact est mesuré pour déterminer la propriété de mouillage d'une surface solide. Il détermine la nature des microsphères en termes d'hydrophobicité ou

d'hydrophobicité. Cette propriété thermodynamique est spécifique au solide et affectée par la présence du composant adsorbé. L'angle de contact est mesuré à l'interface solide/air/eau. L'angle de contact d'avance et de retrait est mesuré en plaçant une gouttelette dans une cellule circulaire montée au-dessus de l'objectif du microscope inversé. L'angle de contact est mesuré à 20 °C dans la minute qui suit le dépôt de la goutte sur les microsphères [15].

III.5.6. Analyse chimique :

La chimie de surface des microsphères peut être déterminée en utilisant la spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA). ESCA fournit un moyen pour la détermination de la composition atomique de la surface. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour déterminer la nature du groupement composant la matrice polymère. La surface des microsphères est étudiée en mesurant la réflectance totale atténuée (ATR). L'ATR-FTIR fournit des informations sur la composition de surface des microsphères selon les procédures et les conditions de fabrication [15].

III.5.7. Potentiel Zêta

Le potentiel zêta est habituellement mesuré pour déterminer les interactions électrostatiques entre les microsphères, influencées par leurs charges superficielles. Le potentiel zêta des microsphères peut être mesuré par des procédures micro-électrophorétiques dans lesquelles les mouvements de particules individuelles sous l'influence d'un champ électrique connu sont suivis au microscope. La diffusion électrophorétique de la lumière peut être utilisée pour déterminer le potentiel zêta des microsphères avec des tailles de particules plus petites que 5 μm , basée sur l'analyse du décalage Doppler et est appelée vélocimétrie laser Doppler (LDV) [15].

III.5.8. Analyse thermique

L'analyse thermique des microsphères peut être effectuée en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermométrique différentielle.

La technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) peut fournir des informations qualitatives et quantitatives sur l'état physico-chimique du principe actif dans la microsphère. Cela implique un processus endothermique ou exothermique et les

transitions thermiques apparentées comprenant la fusion, la recristallisation, la décomposition, le dégagement de gaz ou un changement de la capacité thermique du matériau énuméré. La DSC est utilisée pour surveiller différents échantillons des mêmes

matériaux pour évaluer leurs similitudes/différences, ou les effets des additifs sur les propriétés thermiques du matériau [15].

III.6. Application des microsphères

Les microsphères solides ont de nombreuses applications en fonction des matériaux dont elles sont constituées et de leur taille. Les microsphères sont utilisées dans le domaine médical, mais aussi dans une variété d'industries, comprennent les industries, pharmaceutique, chimique, alimentaire et agricole [15].

III.6.1. Le domaine médical et pharmaceutique

L'administration de médicament à libération contrôlée utilise des dispositifs d'encapsulation de médicament à partir desquels des agents thérapeutiques peuvent être libérés à des taux contrôlés pendant de longues périodes de temps, allant de quelques jours à plusieurs mois. De tels systèmes offrent de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles d'administration de médicaments, y compris l'adaptation des taux de libération des médicaments, la protection des médicaments fragiles et un confort et une observance accrues du patient. Les microsphères polymères sont des véhicules idéaux pour de nombreuses applications d'administration contrôlée en raison de leur capacité à encapsuler une variété de médicaments, leur biocompatibilité, leur biodisponibilité élevée et leurs caractéristiques de libération prolongée de médicaments.

III.6.2. Le domaine agroalimentaire

Dans l'industrie alimentaire, l'encapsulation est utilisée pour stocker divers ingrédients alimentaires dans une matrice ou une capsule de taille microscopique pour une protection et/ou une libération ultérieure. La protection des ingrédients a pour but d'éviter leur dégradation résultant de l'exposition à des facteurs environnementaux tels que l'eau, l'oxygène, la chaleur et la lumière. Traditionnellement, ceci est fait pour améliorer la durée de conservation du matériau actif. Dans certains cas, l'encapsulation peut être utilisée pour masquer un goût, une odeur et une couleur indésirables, empêchant ainsi toute interférence avec les performances du produit. La facilité de manipulation est une autre raison de microencapsulation, car elle peut être utilisée comme une méthode simple pour transformer un ingrédient alimentaire liquide en un solide. La microencapsulation peut être utilisée pour prévenir les réactions et les interactions indésirables entre les ingrédients alimentaires

actifs et les composants alimentaires. La microencapsulation offre également la possibilité de réduire l'inflammabilité et la volatilité des différents ingrédients alimentaires.

III.7. Conclusion

En conclusion les microsphères sont des petites bulles des différents types, tel que il classée par les composants et la méthode de préparation, les caractérises des particules. Donc les utilisations essentiellement des microsphères sont faire un phénomène d'adsorption.

Chapitre IV :

Matériels et méthodes

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous allons décrire les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation de microsphères à base d'un polymère (PVC) et d'un extracteur (Aliquat 336). De plus, dans cette étude, nous allons déterminer la quantité d'adsorption d'un colorant par chaque microsphère préparée pour développer un modèle mathématique décrivant la capacité d'adsorption en fonction de certains paramètres de préparation des microsphères.

IV.1. Matériels et méthodes

IV.1.1. Matériels utilisés

Pour réaliser notre travail, plusieurs matériels et appareils ont été utilisés. Mise à part la verrerie, l'appareillage employé pour les différentes expériences et analyses sont :

a) Plaque chauffante : L'agitation ainsi que le chauffage des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque Heidoph.

b) Balance analytique : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN avec une précision de $\pm 0,0001$ g.

c) Étuve : Les microsphères ont été séchées dans une étuve de marque POL-EKO.

d) Spectrophotomètres UV-visible : Il mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour déterminer les concentrations est de marque Agilent Technologies Cary 60 uv-vis.

IV.1.2. Produits utilisés

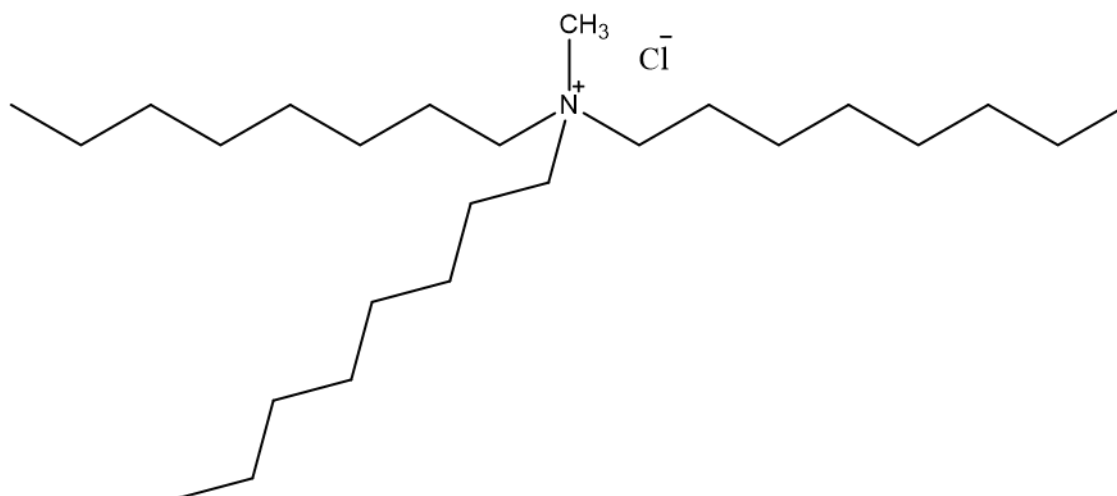
Le rouge cibacrone, un colorant textile a été utilisé comme adsorbat et Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère hydrophobe utilisé par préparation de solution polymère, avec le solvant organique Diméthylformamide (DMF) ; Le Chlorure de méthyltrioctylammonium (Aliquat 336) utilisé comme un extractant de DMF et L'éthanol, un alcool a été utilisé comme un variable sur le coagulant de microsphère

Les formules chimiques et les propriétés des produits utilisés sont décrites sur le Tableau IV.1.

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

Produit	Nomenclature	Formule chimique	Propriétés
Rouge cibacrone		$(C_{32}H_{24}ClN_8Na_4O_{14}S_4)$	Masse molaire (995,21g/mol) ; Soluble dans l'eau ; Utilité : textile ; Tension de vapeur faible ; λ_{max} : 507nm Pureté 50%
Aliquat 336	Chlorure de méthyltrioctylammonium	$(C_{25}H_{54}ClN)$	Masse molaire (404,17g/mol) ; Densité (0,884kg/l) ; Pureté (99%).
PVC	Poly (chlorure de vinyle)	$-(CH_2-CHCl)_n$	Masse molaire (233000g/mol) ; Densité (1,2kg/l).
Éthanol		CH_5OH	Masse molaire (46.1g/mol) ; Densité (0,805kg/l) ; Pureté (95%).
Solvant	Diméthylformamide	C_3H_7NO	Masse molaire (73.1g/mol) ; Densité (0,95kg/l) ; Pureté (99%).

Les formules chimiques développées du colorant et de l'extractant utilisés sont données sur les figure IV.1 et IV.2 respectivement.

Figure IV.1 : Formule développée du rouge cibacrone.**Figure IV.2 :** Formule développée de l'aliquat-366.

IV.2. Élaboration des microsphères à base de PVC et d'Aliquat-336

La méthode d'inversion de phase par immersion précipitation a été utilisée pour la préparation des différentes microsphères.

En suivant cette méthode, nous avons dissous des quantités bien définies de PVC dans un solvant (DMF). Nous avons maintenu ces solutions polymériques sous faible agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète du polymère pendant 24 heures (Figure IV.3). Ensuite nous avons ajoutés des masses bien déterminées d'Aliquat-336 et maintenu l'agitation magnétique pendant 1/2 heure supplémentaire. Après la préparation de chaque solution polymère, nous l'avons ajouté dans un réservoir où elle s'écoulait goutte à goutte par gravitation dans un bain de coagulation (voir l'installation sur la Figure IV.4). Les coagulants utilisés pour la solidification de la solution polymère sont de l'eau distillée seule et de l'eau distillée à 25 % d'alcool (éthanol). Après la formation des particules, elles ont été filtrées et lavées avec l'eau distillée, ensuite séchées dans une étuve à 45°C pendant 24 heures.



Figure IV.3 : La solution polymère sous agitation magnétique.

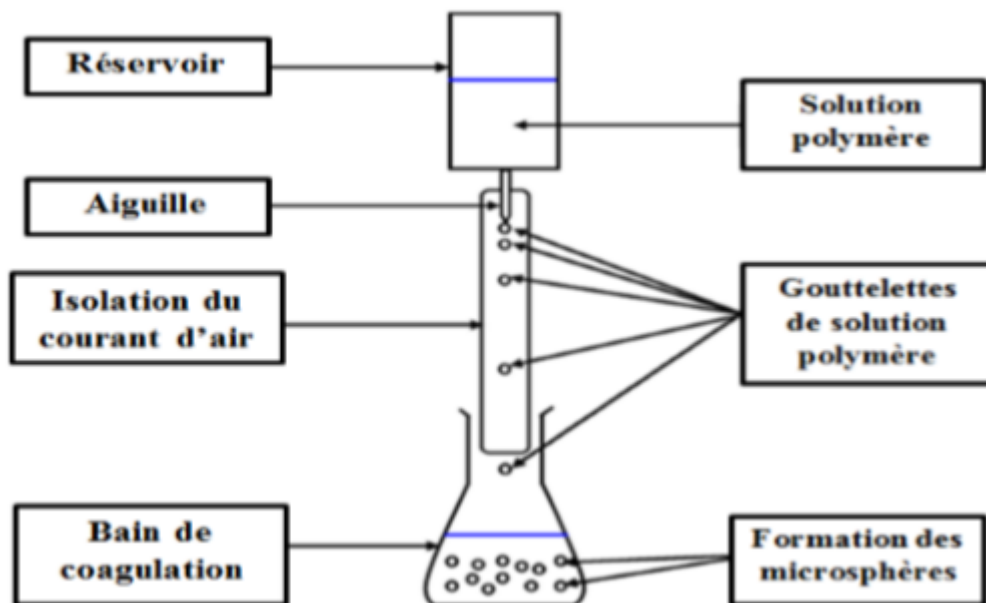


Figure IV.4 : Schéma de l'installation utilisée pour l'élaboration des microsphères.

IV.3. Caractérisation des microsphères

Après avoir préparé les microsphères, nous avons effectué deux analyses afin de connaître leurs propriétés texturales par diffraction de rayon X et chimique par spectrophotométrie infrarouge.

V.3.1. Analyse texturale (DRX)

Afin de savoir la cristallisation des microsphères, nous faisons analyse DRX. La diffractométrie de rayons X (DRX) ou La cristallographie aux rayons X, est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion.

V.3.2. Analyse infrarouge (FTIR)

Afin de connaître les composants des microsphères préparées, nous avons effectué une analyse infrarouge. Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » Est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. il permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large.

IV.4. Préparation des solutions

Pour réaliser les diverses expériences d'adsorption, nous avons préparé une solution mère de rouge cibacron (CR) avec une concentration de 1 g/L par dissolution de 2 g dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles (Figure IV.5) de différentes concentrations (0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 mg/L) sont préparées par dilution de la solution mère, afin d'établir la courbe d'étalonnage du colorant (l'absorbance en fonction de la concentration du colorant). L'absorbance est mesurée par un spectrophotomètre UV-visible (Agilent Technologies Cary 60 uv-vis).



Figure IV.5 : La solution mère et les solutions filles de différentes concentrations.

IV.5. Tests d'adsorption

Pour déterminer les quantités du rouge cibacrone adsorbées par les différentes microsphères, des masses de 0,1 g sont mises en contact avec des solutions aqueuses du colorant de concentration de 100 mg/L et des volumes de 100 mL. La vitesse d'agitation est fixée à 400 tr/min pendant un temps de contact de 3 heures.

Des prélèvements de 600 µl 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.6. Application d'un plan factoriel 2^3 à la modélisation de l'adsorption du rouge cibacrone

La méthode du plan d'expériences est utilisée pour étudier l'adsorption du rouge cibacrone (CR) par les microsphères préparées. Précisément, un plan factoriel à trois facteurs et deux niveaux (2^3). Le but est de modéliser la capacité d'adsorption q (mg/L) en fonction de trois conditions opératoires employées pour la préparation des microsphères.

IV.6.1. Paramètres choisis

Trois facteurs sont employés pour modéliser la quantité adsorbée à savoir, la fraction massique du polymère x_p , le rapport massique de l'Aliquat-336 par rapport au polymère R et le pourcentage volumique de l'éthanol dans l'eau distillée x_v , tel que :

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

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

$$x_v = \frac{V_{éth}}{V_{eau}} \quad (IV.3)$$

Avec :

m_p : La masse du polymère ;

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

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

$V_{éth}$: Le volume d'éthanol ajouté au bain de coagulation ;

V_{eau} : Le volume d'eau du bain de coagulation.

IV.6.2. Les niveaux des facteurs et le domaine d'étude

Un niveau bas représentant la valeur minimale et un niveau haut représentant la valeur maximale de chaque facteur ont été choisis. Les différentes valeurs des différents niveaux bas et hauts de chaque facteur sont représentées sur le tableau IV.2 avec des variables réelles et centrées 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 de polymère x_p	0,06	0,10	X_1	-1	+1
Rapport massique R	0,5	1,5	X_2	-1	+1
Pourcentage volumique de l'éthanol x_v (%)	0	25	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.6) est un cube dont les sommets correspondent au 8 expériences à réaliser.

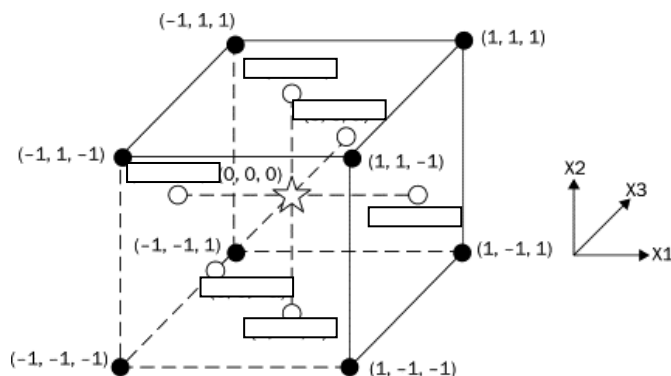


Figure IV.6 : Domaine d'étude d'un plan 2^3 avec les niveaux bas et haut.

IV.6.3 Matrice des expériences

Le tableau IV.3 résume les conditions opératoires utilisés pour préparer les 20 microsphères employées pour modéliser la quantité adsorbée q en fonction des facteurs x_p , R et x_v . 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 microsphères sont préparées avec la méthode décrite au paragraphe IV.2.

Pour déterminer les valeurs de la quantité adsorbé q , chaque une des 20 microsphères à fait l'objet d'un test d'adsorption selon les conditions décrites au paragraphe IV.5.

Tableau IV.3 : Les différentes conditions opératoires employées pour préparer les différentes microsphères ; la matrice des expériences.

Expérience	Fraction massique de polymère _{exp}	Rapport massique Aliquat-336/polymère R	Pourcentage volumique de l'éthanol x_v (%)
1	0.06	0.5	0
2	0.1	0.5	0
3	0.06	1.5	0
4	0.1	1.5	0
5	0.06	0.5	25
6	0.1	0.5	25
7	0.06	1.5	25
8	0.1	1.5	25
9	0.06	0.5	0
10	0.1	0.5	0
11	0.06	1.5	0
12	0.1	1.5	0
13	0.06	0.5	25
14	0.1	0.5	25
15	0.06	1.5	25
16	0.1	1.5	25
17	0.08	1	12.5
18	0.08	1	12.5
19	0.08	1	12.5
20	0.08	1	12.5

IV.6.4 L'équation du modèle

Nous proposons un modèle mathématique linéaire en prenant toutes les interactions entre les facteurs. L'équation du modèle que nous proposons avec les trois facteurs x_p , R et x_v est la suivante :

$$q = a_0 + a_1 x_p + a_2 R + a_3 x_v + a_{12} x_p R + a_{13} x_p x_v + a_{23} R x_v + a_{123} x_p R x_v \quad (\text{IV.4})$$

Chapitre V :

Résultats et discussion

Chapitre V : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Ce travail concerne l'étude de l'adsorption du colorant rouge cibacrone par des microsphères préparées à base de PVC et d'Aliquat-336 comme extractant. Ensuite, nous allons appliquer la méthode des plans d'expériences pour étudier les effets de différents facteurs.

V.1. Les microsphères préparées

Dans ce travail nous avons réussi à préparer des particules solides avec la méthode d'inversion de phase. Ces dernières ont une forme sphérique et une taille presque identique (Figure V.1). Les microsphères élaborées sont à base d'un polymère le PVC et d'Aliquat-336 comme extractant. L'Aliquat-336 procure aux microsphères la possibilité d'adsorber des anions par 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).

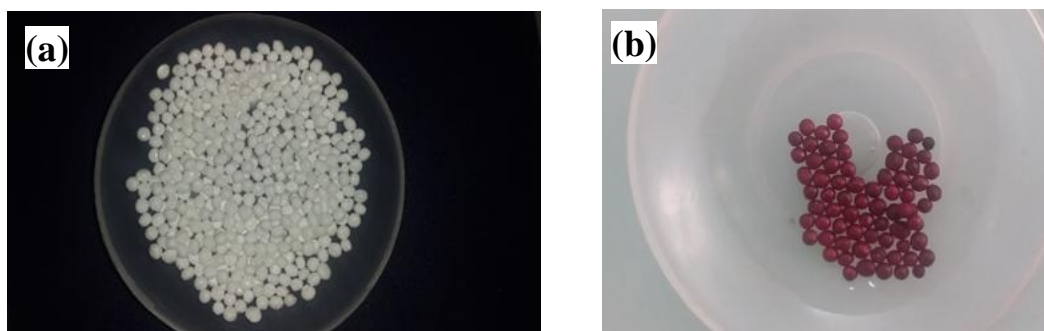
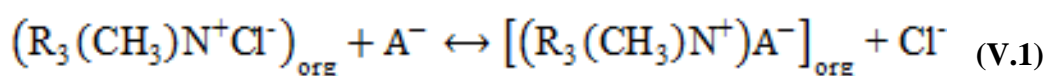


Figure V.1 : Images des microsphères préparées (a) avant et (b) après adsorption du colorant rouge cibacrone.

V.2. Caractérisation des microsphères

Après la préparation des microsphères plusieurs techniques ont été utilisées pour les caractériser à savoir l'analyse texturale par DRX

V.2.1. Analyse texturale (DRX)

Le diagramme des DRX de la microsphère est illustré par la figure (V.2) suivante :

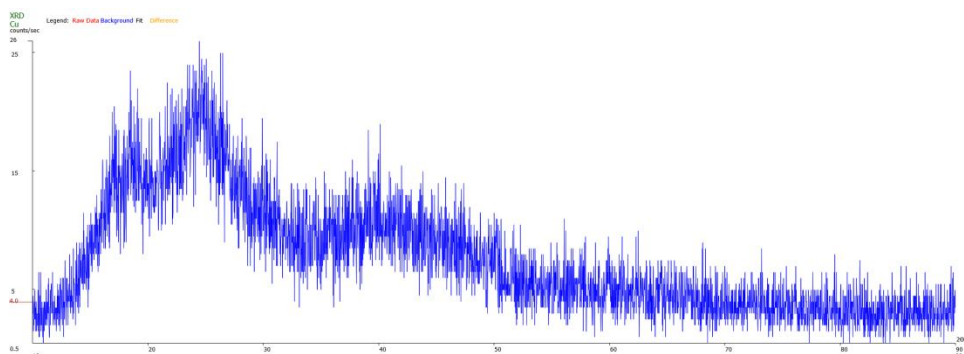
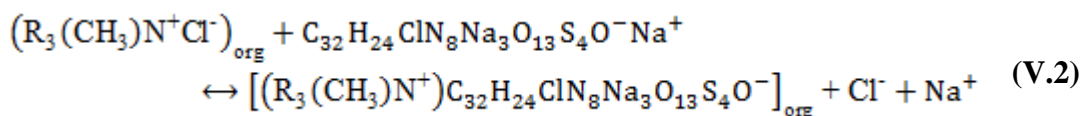


Figure V.2 : analyse de DRX de la microsphère M₃.

V.3. Application des microsphères à l’adsorption du rouge cibacrone

Les microsphères peuvent adsorbés le rouge cibacrone de formule chimique C₃₂H₂₄ClN₈Na₄O₁₄S₄ en échangeant le groupement chlorure (Cl⁻) de L’Aliquat-336 avec l’anion C₃₂H₂₄ClN₈Na₃O₁₃S₄O⁻ du colorant selon le mécanisme réactionnel suivant :



V.3.1. La courbe d’étalonnage de la concentration du colorant rouge cibacrone

Afin d’obtenue la courbe d’étalonnage, nous avons préparé par dilution, à partir d'une solution mère de 1g/L.des solutions filles de différentes concentrations. La figure V.1 représente la courbe d’étalonnage de la concentration du rouge cibacrone en fonction de l’absorbance A, mesurée avec un spectrophotomètre UV-visible

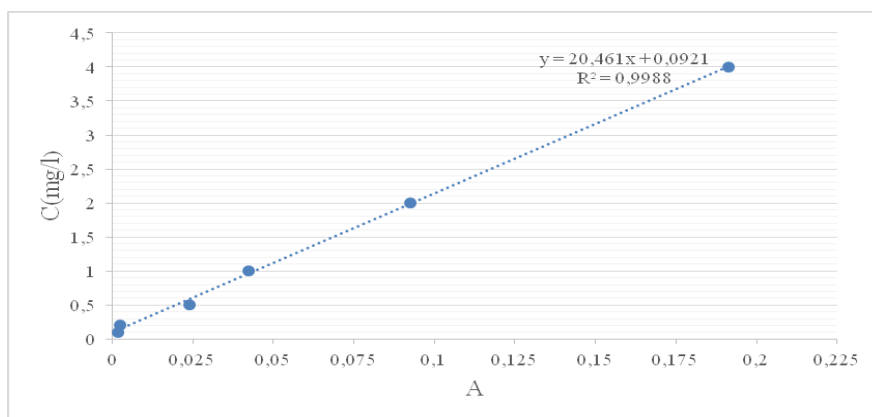


Figure V.3 : La courbe d’étalonnage de la concentration de colorant rouge cibacrone.

D'après la courbe d'étalonnage, le coefficient de régression R² est égal à 0,998, sa valeur très proche de 1 témoigne de la linéarité de la relation entre la concentration et l'absorbance. Ce domaine de linéarité se situe dans l'intervalle des absorbances allant de 0 à 0.2. L'équation de la droite obtenue est :

$$C = 20.461A + 0.0921 \quad (V.3)$$

Avec :

C : concentration de colorant rouge cibacrone

A : absorbance de solution

V.4. 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 microsphères en fonctions des conditions opératoires utilisés pour leurs préparations à savoir la fraction massique du polymère x_p, le rapport Aliquat-336/polymères R et la pourcentage volumique du non-solvant en éthanol x_e.

V.4.1. La matrice d'expériences et la quantité du colorant adsorbée

Les résultats obtenus de la capacité d'adsorption q (mg/g) pour les 20 expériences choisies sont représentés sur le tableau (V.1). Ce tableau traduit la matrice d'expérience dont le signe (-) décrit le niveau base et le signe (+) le niveau haut de chaque facteur. Pour la suite du travail on va utiliser les variables centrées réduites et la réponse y reste avec les variables réelles.

Tableau V.1 : Matrice d'expériences avec la réponse q (mg/g).

Essai	Moyenne	x _p	R	X _v (%)	q (mg/g)	Essai	Moyenne	x _p	R	X _v (%)	q (mg/g)
		x ₁	x ₂	x ₃	Y			x ₁	x ₂	x ₃	y
1	1	-1	-1	-1	47.40	11	1	-1	1	-1	119.69
2	1	1	-1	-1	22.68	12	1	1	1	-1	35.98
3	1	-1	1	-1	68.88	13	1	-1	-1	1	42.63
4	1	1	1	-1	82.01	14	1	1	-1	1	16.03
5	1	-1	-1	1	0.17	15	1	-1	1	1	33.76
6	1	1	-1	1	14.49	16	1	1	1	1	11.25
7	1	-1	1	1	44.33	17	1	0	0	0	62.58
8	1	1	1	1	51.49	18	1	0	0	0	43.48
9	1	-1	-1	-1	29.50	19	1	0	0	0	47.74
10	1	1	-1	-1	20.46	20	1	0	0	0	15.52

V.4.2. La matrice des effets et calcule des coefficients

La matrice des effets représente les effets et les interactions des facteurs sont données par la différence entre les moyennes des réponses au niveau haut et la moyenne au niveau bas.

Tableau V.2 : Matrice des effets

Essai	moyenne	Xp (X ₁)	R (X ₂)	X _v (X ₃)	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	q (y)
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	47.40
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	22.68
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	68.88
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	82.01
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0.17
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	14.49
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	44.33
8	1	1	1	1	1	1	1	1	51.49
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	29.50
10	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	20.46
11	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	119.69
12	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	35.98
13	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	42.63
14	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	16.03
15	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	33.76
16	1	1	1	1	1	1	1	1	11.25
17	1	0	0	0	0	0	0	0	62.58
18	1	0	0	0	0	0	0	0	43.48
19	1	0	0	0	0	0	0	0	47.74
20	1	0	0	0	0	0	0	0	15.52
A	40.05	-8.25	15.88	-13.28	-2.49	4.86	-7.38	2.11	

L'utilisation des 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 de la réponse obtenu pour chacune des expériences et en divisant par le nombre d'essais. L'équation donne par exemple le calcul d'a₀ la moyenne et l'effet du facteur x₁ respectivement se fait en utilisant les équations suivantes :

$$a_0 = \frac{q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6 + q_7 + q_8 + q_9 + q_{10} + q_{11}}{16} + \frac{+q_{12} + q_{13} + q_{14} + q_{15} + q_{16}}{16} \tag{V.4}$$

$$a_1 = \frac{-q_1 + q_2 - q_3 + q_4 - q_5 + q_6 - q_7 + q_8 - q_9 + q_{10} - q_{11}}{16} + \frac{+q_{12} - q_{13} + q_{14} - q_{15} + q_{16}}{16} \tag{V.5}$$

De la même manière en calcule les autres effets et interactions les résultats sont représentés sur le tableau V.2.

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

Facture	moy	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃
Coefficient	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₂₃
Valeurs	40.05	-8.25	15.88	-13.28	-2.49	4.86	-7.38	2.11

Après le calculs de la moyenne, des effets et des interactions l'équation du modèle devient :

$$q^{cal} = 40.05 - 8.25x_1 + 15.88x_2 - 13.28x_3 + 2.29x_{1x2} - 4.86x_{1x3} + 7.38x_{2x3} - 2.11x_{1x2x3}$$

(V.6)

V.5. La signification des effets

Après ce modèle mathématique, nous étudierons de la signification et la validation du modèle mathématique.

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 a une influence sur la réponse), s'il est, pour un risque donné, significativement différent de 0.

Tableau V.4 : Les réponses expérimentales utilisées pour le calcul de la variance.

Essai	Q	q ^{cal}	ei	e ²	Essai	q	q ^{cal}	ei	e ²
1	47.40	38.57382	8.8265	77.9071	11	119.69	94.28913	25.40521	645.4247
2	22.68	21.56885	1.108281	1.228287	12	35.98	58.86965	-22.8931	524.096
3	68.88	94.28913	-25.4052	645.4247	13	42.63	21.27335	21.35284	455.9439
4	82.01	58.86965	23.14314	535.6051	14	16.03	15.26018	0.767271	0.588705
5	0.17	21.27335	-21.1028	445.33	15	33.76	39.04559	-5.28565	27.93807
6	14.49	15.26018	-0.76727	0.588705	16	11.25	31.49788	-20.2446	409.8423
7	44.33	39.04559	5.285648	27.93807	17	62.58	40.04731	22.52794	507.5082
8	51.49	31.49788	19.99456	399.7825	18	43.48	40.04731	3.431408	11.77456
9	29.50	38.57382	-9.0765	82.38285	19	47.74	40.04731	7.694027	59.19806
10	20.46	21.56885	-1.10828	1.228287	20	15.52	40.04731	-24.5314	601.7883
								Σe²	5461.518

V.5.1. Calcul de la variance

L'analyse de la variance consiste à calculer les résidus e_i et d'autre part un estimateur de variance commun des résidus. Cet estimateur est donné par :

$$\sum e_i^2 = \sum (q - q^{calc})^2 = 5461.518 \quad (\text{V.7})$$

Après le calcul des résidus on peut calculer la variance des expériences :

$$s^2 = \frac{1}{n - p} \sum e_i^2 = 455.1265 \quad (\text{V.8})$$

Avec

$p = 8$; le nombre des paramètres du modèle.

$n = 20$ le nombre d'expériences.

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

$$s_i^2 = \frac{s^2}{n} = 22.75633 \quad (\text{V.9})$$

V.5.2. Test de Student

Pour déterminer la signification des effets nous avons choisi un risque de 5% (confiance de 95 %.), et degré de liberté ϑ égale.

$$\vartheta = n - p = 20 - 8 = 12$$

Avec l'aide de table de Student donnée pour un risque de 5% (confiance de 95%) et un degré de liberté de 12 on a t_{crit} égale à 2,179

Par la suite on calcule la valeur t_i pour chaque coefficient du modèle d'après l'équation

$$t_i = \frac{|a_i|}{s_i} \quad (\text{V.10})$$

Avec :

$$s_i = \sqrt{s_i^2} = 4.77.359 \quad (\text{V.11})$$

on compare cette valeur à la valeur t_{crit} . pour obtenir les résultats présentés dans le tableau ci-dessous.

règle de test est alors la suivante :

- Si $t_i > t_{crit}(\alpha, \vartheta)$, l'interaction ou l'effet est significatif.
- Si $t_i < t_{crit}(\alpha, \vartheta)$, l'interaction ou l'effet n'est pas significatif.

Tableau V.5 : Calcul du test(t) de soudent pour chaque effet.

	Para	t _i	t _{crit}	t _i -t _{crit}	significatif
a ₀	40,04731	8,3950297	2,179	6,21603	Oui
a ₁	-8,24817	1,729045		-3,90805	Non
a ₂	15,87826	3,3285243		1,149524	Oui
a ₃	-13,2781	2,78345		0,60445	Oui
a ₄	-2,49363	0,522735		-2,70173	Non
a ₅	4,857946	1,0183607		-1,16064	Non
a ₆	-7,37577	1,546167		-3,72517	Non
a ₇	2,109996	0,442314		-1,73669	Non

Alors, le tableau montre que la moyenne a₀ et les effets a₂ et a₃ sont significatives, ainsi l'équation du modèle signifié est :

$$q^{cal} = 40,05 + 15,87826 x_1 + 13,281 x_2 \tag{V.12}$$

(Il faut refaire l'analyse ANOVA en utilisant l'équation (V.12) avec P = 3)

V.6. Analyse ANOVA et validation du modèle

Pour pouvoir déterminer la validité du modèle avec les coefficients significatifs on va étudier l'analyse de la variance en effectuant le test de Fischer. Il permet alors de comparer pour un risque fixé à l'avance le F_{obs} que l'on a calculé dans le tableau précédent avec un F (critique) lu dans la table de Fisher-Snedecor avec les degrés de libertés p-1 et n-p.

La règle du test est :

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

Pour construire le tableau V.5 de l'analyse de la variance (ANOVA) on doit calculer la somme des carrés suivant :

La somme des carrés des écarts dus à la liaison

$$SCEL = \sum (q_i^{cal} - q_{moy})^2 = 4033.904267 \tag{V.13}$$

la somme des carrés des écarts résiduels

$$SCER = \sum (q - q^{cal})^2 = 10794.73036 \tag{V.14}$$

La variation totale :

STCE : somme totale des carrés des écarts.

$$STCE = SCEL + SCER \tag{V.15}$$

Le carré moyen associe à SCEL

$$CML = \frac{SCEL}{p - 1} \tag{V.16}$$

Le carré moyen associe à SCER

$$CMR = \frac{SCER}{n - 1} \tag{V.17}$$

Donc le terme F_{obs} s'écrit comme :

$$F_{obs} = \frac{CML}{CMR}$$

Tableau V.6 : Analyse de la variance et calcul de la valeur du F_{obs} .

Variation du à	Somme des carrés	DDL		Carré moyen	F_{obs}	$F_{obs}-F_{crit}$
Liaison	SCEL	P-1	1	4033.904267	6.726455814	2.316455814
Résidus	SCER	n-p	18	599.7072423		
Totale	SCET	n-1	19			
N	20					
P	2					

La table de Fischer-Snédecor donne pour $v_1 = 1$ et $v_2 = 18$ donne une valeur de F_{crit} égale à 4.41, pour un risque de 5%. On a : $(F_{obs} = 6.726) > (F_{crit} = 4.41)$ donc on le modèle est la régression n'est pas significative et le modèle est validé.

V.7. Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation est un nombre sans dimension qui peut varier entre +1 et -1. Sous certaines conditions il peut être utilisé comme outil complémentaire à l'analyse de régression.

1. On peut calculer le coefficient de corrélation d'après l'équation suivante :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_i^{cal} - q_{moy})^2}{\sum_{i=1}^n (q_i - q_{moy})^2} = \frac{\text{variation regression}}{\text{variation total}} \tag{V.18}$$

$$R^2 = 0.27$$

La valeur du coefficient de corrélation est positive et n'est pas proche de 1 avec $R < |0,95|$, alors le système non linéaire.

Conclusion générale

conclusion generale

Conclusion générale

Le travail présent c'est un mémoire de fin d'étude qui a comme objectif la préparation de particules sphériques (microsphères) à base d'un polymère hydrophobe (polychlorure de vinyle) et d'Aliquat-336 comme substance active. Ces particules sont ensuite appliquées à l'adsorption d'un colorant textile, le rouge cibacrone. La capacité d'adsorption a été modéliser en fonction de plusieurs paramètres d'élaboration des particules par l'application de la méthode du plan factoriel 23 d'une série d'expériences.

La méthode utilisée pour l'élaboration des microsphères était l'inversion de phase par immersion précipitation. Cette méthode consiste à l'égouttement d'une solution polymère par effet de gravitation dans un bain de coagulation contenant un non-solvant. Les paramètres étudiés étaient la concentration du polymère, le rapport extractant/polymères et la composition du bain de coagulation. Les résultats obtenus nous ont permis de formuler les conclusions suivantes :

La méthode d'inversion de phase est efficace pour obtenir des particules sphériques et homogènes en termes de taille. La variation de conditions de préparations des particules n'a pas d'effet sur la sphéricité de ces dernières mais plutôt sur leur taille.

Les tests d'adsorption ont montré que les microsphères préparées sont capables d'adsorber le rouge cibacrone. Cela confirme que l'Aliquat-336 est bien retenu dans la matrice polymères. De plus la capacité d'adsorption varie avec la variation des conditions utilisés pour la préparation des microsphères et elle atteint une valeur de 119 mg/g pour les microsphères M11.

L'analyse de la variance a montré que le modèle mathématique avec les paramètres significatifs est valide. Par le coefficient de corrélation R^2 a montré que le modèle n'est pas linéaire.

Références bibliographiques

- [1] Laoubi. C. La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (tio₂/ultraviolet). Mémoire de master. Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi. 2017.
- [2] Noureddine. B. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur tio₂ supporté. Thèse doctorat. Université ? 2008.
- [3] Aidaoui. D, Kouadri. A. Dégradation d'un colorant le gentiane violet par la technique de l'électrocoagulation. Mémoire de master. Université a. m. ? Oulhadj Bouira. 2018.
- [4] Mekhalef.B ,fouad.M. fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant victoria bleu basique). universite djillali liabes - sidi bel abbes. 2019.
- [5] Belaili. Z. analyse spectrale et quantitative d'un mélange binaire. may 28, 2017.6
- [6] Bendjelloul.M. conception d'adsorbants a propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses. thèse doctorat. université abdelhamid ibn badis – mostaganem. 2017.
- [7] Ben Mansour.H, Chekir-Ghedira .l 'article de les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement .revue des sciences de l'eau ·november 2011.
- [8] Slasli.M. modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale .thèsedoctorat. université de neuchâtel.2002.10
- [9] Benaissa.A et Kacem .C etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. thèse de doctorat. université mentouri constantine 2011.
- [10] Mihoubi.I, Sebgag.S. application de la méthode du plan d'expériences pour la modélisation du phénomène d'adsorption. mémoire de master. université ahmed draïa adrar.2020.
- [11] Bounif .R. conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène. mémoire de master.université akli mohand oulhadj – bouira

Références bibliographique

- [12] Yahoui.S et Kerrouche .K. etude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur des différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes. mémoire de master .université akli mohand oulhadj – bouira
- [13] OUAZINE.L'élaboration et caractérisation de microsphères polymères modifiées par ajout d'extractants : étude et application. thèse doctorat. université a.mira-bejaia
- [14] Bentahar.Y Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. thèse doctorat. UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis. 2016.
- [15] Errias .E .réactivité de surface d'argiles naturelles etude de l'adsorption de colorants anioniques.thèse doctorat. université de starasboug . 2011.
- [16] Z.AKSU. determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead(ii) ions onto chlorellavulgaris,process biochem 38,p:89-99 (2002).
- [17] EZZEROUG .K. préparation et caractérisation des microparticules à base de système composite de biopolymère naturel chargés de molécules actives à usage pharmaceutique. mémoire de magister. université saad dahlab de blida.blida, avril 2012.
- [18] Michel .B.elaboration et caractérisation de microsphères hybrides kappacarraghénane/silice.thèse.universite de montpellier i. 2004.
- [19] Barthès.B et Eric .L.conception et réalisation d'un système microfluidique pour la production de gouttes calibrées et leur encapsulation.thèse. université de technologie de compiegne. 2009.
- [20] Joël .R et JEEN.P.microencapsulation.centre français d'exploitation, j 2 210,page 1-20.
- [21] Theron .F.conception et mise en œuvre d'un procédé intensifié continu de microencapsulation par polycondensation interfaciale.thèse. universitéde toulouse.10 décembre 2009.
- [22] Mykien. T. microencapsulation de protéines dans des systèmes polymériques par des procédés sans solvants toxiques, en particulier la technologie des fluide supercritiques. Mémoire. Université d'Angers, France 2013.
- [23] Jean .P, Joël. R. microencapsulation. Technique d'ingénieur j2210 (2000).