

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 :

**Traitement de microsphères à base de PVC et d'un
extractant avec l'hydroxyde de sodium. Effet sur leur
régénération après adsorption d'un colorant.**

Préparé par :

Mlle. Yahia Fatma

Mme. Amari Dalila

Membres de jury d'évaluation :

Mme. Djeddid Kheira	Président	MAA	Univ. Adrar
M. Boussem Faiçal	Encadreur	MCB	Univ. Adrar
M. Ouazine Louanas	Co-encadreur	MCB	Univ. Adrar
M. Khelifi Omar	Examineur	MCA	Univ. Adrar

Année Universitaire : 2021/2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University Ahmed Draia of Adrar
The central library



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة أحمد دراية- آدرار
المكتبة المركزية
مصلحة البحث البيولوجرافي

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ: بوسام فيصل
المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـ : Traitement de microsphères à base de PVC et d'un extractant avec l'hydroxyde de sodium. Effet sur leur régénération après adsorption d'un colorant.

من إنجاز الطالب(ة): يمينا فاطمة

و الطالب(ة): عماري دليلة

كلية العلوم والتكنولوجيا

القسم: المحروقات والطاقات المتجددة

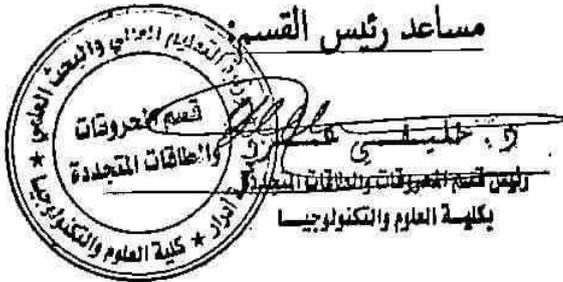
التخصص Génie chimique

تاريخ تقييم / مناقشة: 20 - جوان 2022

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

- امضاء المشرف:

ادرار في : 26 جوان 2022



Boussem



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents

Mes frères et sœurs

Toute ma famille

Ma chère amie « Dalila »

Dédicaces

Ma carrière universitaire et mon parcours se sont terminés après épuisement et difficultés, et me voilà en train de conclure mes recherches et mon mémoire avec enthousiasme et activité.

A tous ceux qui m'ont appris une lettre dans ce monde qui se termine

A l'âme pure et pure de mon père, que Dieu ait pitié de lui, ma chère mère, mon mari, mes frères et toute la famille, les amis surtout ma collègue dans ce mémoire « FATMA » et les enseignants qui ont été mon soutien dans mon parcours d'études

Je vous dédie mon mémoire de fin d'études, demandant au Dieu de vous bénir et de vous accorder ses bénédictions.

Remercîment

Ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de l'Université Ahmed Draia. Adrar".

Tout d'abord, nous remercions « Allah » Tout-Puissant de nous avoir donné la santé pour finir ce travail.

Nous remercions « **Mr. Ouazine Lounas** » et « **Mr. Boussef Façal** » pour avoir accepté de nous encadrer et pour leurs conseils pendant toute la période de préparation du mémoire. Nous remercions aussi « **Mr. Khelifi Omar** » et « **Mme. Djeddid Kheira** » d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs remarques et suggestions pertinentes.

En fin, merci à tous ceux qui ont contribué et ont eu un impact, de loin ou de près, sur notre succès tout le long parcours universitaire.

Résumé

L'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. L'efficacité d'un adsorbant dépend de ses propriétés chimiques, physiques et physico-chimiques. Parmi elles, les sites actifs. Ces derniers une fois saturés ou dénaturés l'efficacité de l'adsorbant diminue considérablement. Ce travail vise l'étude de l'effet d'un traitement avec l'hydroxyde de sodium et le nitrate de potassium sur la régénération d'un adsorbant polymère. Les microsphères traitées avec le KNO_3 sont plus efficaces que celles traitées avec le NaOH avec des capacités d'adsorption du rouge cibacrone qui dépassent les 30 mg/g. Par contre, elles sont moins efficaces concernant la désorption du colorant que celles traitées avec le NaOH. Cependant, les deux types de microsphères ont de faibles capacités de désorption qui ne dépassent pas les 6 mg/g.

Mots clés : Microsphères, adsorption, désorption, Aliquat-336, régénération.

Abstract

Adsorption is one of the most important separation technologies today. The effectiveness of an adsorbent depends on its chemical, physical and physico-chemical properties. Among them, the active sites. Once saturated or denatured, the effectiveness of the adsorbent decreases considerably. This work aims to study the effect of a treatment with sodium hydroxide and potassium nitrate on the regeneration of a polymeric adsorbent. The microspheres treated with KNO_3 are more efficient than those treated with NaOH with cibacrone red adsorption capacities exceeding 30 mg/g. On the other hand, they are less efficient concerning the desorption of the dye than those treated with NaOH. However, both types of microspheres have low desorption capacities which do not exceed 6 mg/g.

Key words: Microspheres, adsorption, desorption, Aliquat-336, regeneration.

ملخص

يعد الامتزاز من أهم تقنيات الفصل اليوم. تعتمد فعالية مادة الامتصاص على خواصها الكيميائية والفيزيائية والفيزيائية الكيميائية. من بينها، المواقع النشطة. بمجرد التشبع أو التحريف، تنخفض فعالية الممتزات بشكل كبير. يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير العلاج بهيدروكسيد الصوديوم ونترات البوتاسيوم على تجديد مادة ماصة بوليمرية. تكون الكرات المجهرية المعالجة بـ KNO_3 أكثر كفاءة من تلك المعالجة بـ NaOH بقدرات امتصاص سيباكرون حمراء تزيد عن 30 مجم / جم. من ناحية أخرى، فهي أقل فعالية فيما يتعلق بامتصاص الصبغة من تلك المعالجة بـ NaOH. ومع ذلك، فإن كلا النوعين من الكرات المجهرية لهما قدرات امتصاص منخفضة لا تتجاوز 6 مجم / جم.

الكلمات المفتاحية: المجهرية، الامتزاز، الامتصاص، Aliquat-336، التجديد.

Table des matières

Dédicaces	I
Dédicaces	II
Remercîment	III
Abstract	IV
ملخص.....	IV
Table des matières.....	V
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux.....	IX
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 :	
Notions fondamentales sur l'adsorption	3
1.1 Introduction.....	4
1.2 Définitions.....	4
1.2.1 Adsorption.....	4
1.2.1.1 Adsorption chimique	4
1.2.1.2 Adsorption physique	5
1.2.2 La désorption.....	5
1.2.3 Les Adsorbants.....	6
1.2.3.1 Les charbon actif	6
1.2.3.2 Les résines	6
1.2.3.3 Les zéolithes.....	7
1.2.3.4 Les argiles	7
1.2.3.5 Les bio-adsorbants.....	7
1.3 Cinétique d'adsorption.....	7
1.3.1 Modèle pseudo premier ordre.....	8
1.3.2 Modèle pseudo deuxième ordre	8
1.3.3 Modèle d'Elovich.....	9
1.3.4 Modèle de diffusion	9
1.3.5 Modèle de la diffusion interne ou intraparticulaire	9
1.3.6 Modèle de diffusion externe.....	10
1.4 Isothermes d'adsorption.....	10
1.4.1 Modèle de Langmuir	10
1.4.2 Modèle de Freundlich.....	11
1.5 Conclusion.....	11

Chapitre 2 :

Généralités sur les microsphères	12
2.1 Introduction	13
2.2 Définition	13
2.3 Les différents types de microsphères	13
2.3.1 Microsphères bioadhésives.....	13
2.3.2 Microsphères magnétiques	13
2.3.3 Microsphères flottantes	14
2.3.4 Microsphères radioactives.....	14
2.3.5 Microsphères polymères	14
2.4 Préparation des microsphères.....	14
2.4.1 Formation de microsphères par polymérisation	14
2.4.1.1 Polymérisation en suspension	15
2.4.1.2 Polymérisation par émulsion	15
2.4.2 Formation de particules par polycondensations	16
2.4.3 Séchage par pulvérisation et congélation par pulvérisation	16
2.4.4 Coacervation (inversion de phase)	17
2.5 Caractérisation des microsphères	17
2.6 Applications des microsphères.....	17
2.6.1 Applications des microsphères en médecine	17
2.6.2 Applications des microsphères dans les industries spécialisées	17
2.6.3 Le domaine environnemental	18
2.7 Conclusion.....	18

Chapitre 3 :

Partie expérimentale	19
3.1 Produits	20
3.2 Matériels.....	21
3.3 Préparation des microsphères.....	22
3.4 Traitement des microsphères.....	23
3.5 Caractérisation des microsphères	23
3.5.1 Distribution de la taille des microsphères	24
3.5.2 Densité apparentes et porosité des microsphères	24
3.5.3 Analyse spectrophotométrique par rayon infrarouge	25
3.6 La cinétique d'adsorption.....	25
3.7 Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption	26
3.8 Régénération des microsphères.....	26
3.8.1 Tests d'adsorption	27

3.8.2	Tests de désorption.....	27
3.9	La quantification des résultats d'adsorption et de désorption	27
Chapitre 4 :		
Résultats et discussions		29
4.1	Caractérisation des microsphères	30
4.1.1	La distribution de la taille des microsphères	34
4.1.2	Le diamètre moyen des microsphères	35
4.1.3	L'effet du traitement sur la masse des microsphères.....	36
4.1.4	La masse volumique des microsphères	37
4.1.5	L'analyse infrarouge	37
4.1.6	L'analyse UV-Visible	39
4.2	Étude de l'adsorption	40
4.2.1	Effet du temps de contact	40
4.2.2	Effet de la concentration initiale	41
4.2.3	La modélisation de la cinétique d'adsorption.....	42
4.3	Régénération	44
Conclusion générale		46
Références		47

Liste des figures

Chapitre 3. Partie expérimentale

Figure 3.1	Formules développées du rouge cibacrone (a) et de l'Aliquat-336 (b).....	21
Figure 3.2	La solution polymère sous agitation magnétique.....	22
Figure 3.3	Schéma de l'installation utilisée pour la préparation des microsphères.....	23

Chapitre 4. Résultats et discussions

Figure 4.1	Microsphères avant le traitement MS0.....	30
Figure 4.2	Les images des microsphères préparées traitées avec le NaOH(MS1, MS2, MS3, MS4, MS5).....	32
Figure 4.3	Les images des microsphères préparées traitées avec le KNO ₃ (MS6, MS7, MS8, MS9, MS10).....	33
Figure 4.4	La distribution de la taille des microsphères.....	35
Figure 4.5	Le diamètre moyen des microsphères.....	36
Figure 4.6	L'effet du traitement sur la masse des microsphères.....	36
Figure 4.7	La masse volumique des microsphères.....	37
Figure 4.8	Le spectre infrarouge des microsphères (a) non traitées, (b) traitées avec le NaOH et (c) traitées le KNO ₃	39
Figure 4.9	La courbe d'étalonnage de la concentration du rouge cibacrone.....	40
Figure 4.10	Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des microsphères non traitées MS0. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05g	41
Figure 4.11	Effet de la concentration initial de colorant sur la capacité d'adsorption des microsphères non traitées MS0. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g, tempe de contacte : 8 h.....	41
Figure 4.12	Modèle pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g.....	42
Figure 4.13	Modèle pseudo deuxième ordre de la cinétique d'adsorption. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g.....	43
Figure 4.14	Modèle d'Elovich de la cinétique d'adsorption. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g.....	43
Figure 4.15	La quantité d'adsorption et la quantité de désorption de microsphères traitées.....	44
Figure 4.16	L'efficacité d'adsorption et désorption de microsphères traitées.....	45

Liste des tableaux

Chapitre 1. Notions fondamentales sur l'adsorption

Tableau 1.1	Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.....	5
--------------------	--	---

Chapitre 3. Partie expérimentale

Tableau 3.1	Caractéristiques des différents produits utilisés	20
Tableau 3.2	Les différentes quantités utilisées pour la préparation des microsphères polymères.....	23
Tableau 3.3	Les conditions expérimentales utilisées pour le traitement des microsphères	24
Tableau 3.4	Les différentes conditions expérimentales utilisées pour la régénération des microsphères.	26

Introduction générale

Avec le développement de l'activité humaine, agricole et industriel, le monde atteint des horizons inédits, cependant le coût à payer ultérieurement va sans doute être élevé. Parmi les conséquences indésirables de cette croissance rapide, on trouve le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. La menace que représente la pollution devient une réalité incontournable et alarmante pour toute forme de vie animale, végétale et surtout pour l'homme. Tous les subdivisions de l'environnement sont touchées à savoir l'air, le sol et l'eau. [1]

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants textiles ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, de ce fait élimination est primordial [2]. Il existe une variété de procédés de traitement utilisé pour l'élimination des colorants tel que l'adsorption, l'échange ionique, la coagulation floculation et l'oxydation. Parmi Ces procédés, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe dans la littérature plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) qui sont appliqué comme adsorbant. Les microsphères se présente comme une alternative aux adsorbants cités auparavant vue leur spécifié et les nombreuses techniques utilisées pour les préparées donnant des solides avec des structures et des textures très variées.

Avec la technique d'adsorption, la vitesse et la capacité d'adsorption diminuent quand la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente. Après un temps d'utilisation, l'adsorbant est généralement remplacé ou régénéré. La régénération de l'adsorbant est très importante dans le cas des adsorbants spécifiques généralement couteux. L'objectif de ce travail est l'effet d'un traitement avec l'hydroxyde de sodium et de nitrate de potassium sur la régénération des microsphères polymères préparées avec la méthode d'inversion de phase.

Ce travail est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption (définition, types, mécanisme, cinétique et isotherme d'adsorption). Quant au deuxième chapitre, il traite des généralités

Introduction générale

sur les microsphères (définition, caractérisations, les domaines d'applications ...etc.). Dans le troisième chapitre, nous allons présenter les différents produits chimiques, le matériel et les caractérisations utilisées durant nos travaux expérimentaux au laboratoire. Le dernier chapitre sera consacré aux résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Finalement on termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

1.1 Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

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, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour 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. [3]

1.2 Définitions

1.2.1 Adsorption

L'adsorption est un processus au cours duquel les molécules d'un fluide, appelé adsorbats, viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. [4]

On distingue les types d'adsorption suivante (voir tableau 1.1).

1.2.1.1 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, les forces d'interaction (molécules-surface actives) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalentes. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200 kcal). L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. [2]

1.2.1.2 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals et pont d'hydrogène, qui sont des forces attractives. L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (< 10 kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite, c'est-à-dire une augmentation de température ou diminution de la pression engendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs couches superposées [2].

Tableau. 1.1. Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption.	≤ 6 kcal/mole	> 10 kcal /mole
Température du Processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de liaisons	0 et 40 KJ/mole	> 40 kJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouches
La nature d'adsorbat	La quantité d'adsorbat élevée dépend davantage de l'adsorbat que de l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

1.2.2 La désorption

La désorption est un phénomène réversible. La transformation inverse de l'adsorption est appelée « désorption ». Lors de cette étape, les molécules adsorbées se détachent de la

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

surface d'adsorbant. Une fois les molécules récupérées, elles prennent le nom de « désorbats » [5].

1.2.3 Les Adsorbants

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristiques permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes. Les propriétés que l'on peut définir sont:

- La capacité d'adsorption qui peut être liée à la surface spécifique ou au volume poreux.
- L'énergie d'interaction qui conditionne le caractère plus ou moins réversible de l'adsorption, une énergie trop importante peut défavoriser une régénération de l'adsorbant par désorption.
- Le coût financier et environnemental, la disponibilité locale de l'adsorbant doivent être pris en compte.

1.2.3.1 Les charbon actif

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique riche en éléments carbone. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile) [2].

1.2.3.2 Les résines

Les adsorbants polymères synthétiques comprennent des matériaux de nature hydrophile ou hydrophobe, tels que des copolymères de polystyrène-divinylbenzène, de polyméthacrylate, des copolymères de divinylbenzène-éthylvinylbenzène et de la vinylpyridine. Bien que les surfaces spécifiques soient plus petites que dans le cas des charbons actifs, les adsorbants polymères sont durables, chimiquement inertes et stables et possèdent une capacité d'adsorption élevée, une efficacité, une sélectivité et une facilité de régénération, avec un coût relativement faible et une toxicité limitée. La régénération non thermique réduit les coûts énergétiques, permettant des applications dans les secteurs alimentaire et pharmaceutique.

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymère, à base de composés inorganiques, de polysaccharides ou de résines synthétiques, et d'un groupement fonctionnel. [6]

1.2.3.3 Les zéolithes

Les zéolithes sont de petits cristaux aluminosilicates poreux (taille des pores inférieure à 2 nm) avec une structure cristalline tridimensionnelle. Ces substances peuvent être d'origine naturelle ou obtenues par synthèse hydrothermale à l'aide d'un agent de structure.

Un intérêt considérable pour ces solides a été suscité par la synthèse de nouvelles structures (alfalfa, JDF-20, MCM-22, etc.) et par des applications notamment dans le séchage des gaz et dans la fabrication de détergents. [7]

1.2.3.4 Les argiles

L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire, provenant en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths, L'argile contient de la silice, qui est très visqueuse lorsqu'elle est mouillée. Le matériau argileux provient principalement de roches silicatées sujettes à la fragmentation, présentes dans la plupart des types de sols.

Les argiles contiennent invariablement des ions échangeables à leur surface. Ils jouent un rôle important dans l'environnement en agissant comme un piège naturel des polluants en prenant des cations et/ou des anions, soit par échange d'ions ou adsorption. [6]

1.2.3.5 Les bio-adsorbants

L'idée d'utiliser des matériaux naturels appelés bio-adsorbants (bioproduits, les bios polymères) pour le traitement de l'eau ne sont pas nouveaux, ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Ils sont abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. Du point de vue substance chimique, elle contient de grandes chaînes moléculaires qui portent de nombreuses fonctions chimiques hautement réactives. [8]

1.3 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui détermine la vitesse globale de processus :

- Le transfert de masse externe ; implique le transfert et la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- Le transfert de masse interne ; qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbat. [2]

La cinétique d'adsorption est décrite par plusieurs modèles théoriques dont :

1.3.1 Modèle pseudo premier ordre

LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante : [2]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre.

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (1.1) donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.2)$$

1.3.2 Modèle pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption ou un échange d'électron par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. [2]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

Où :

k_2 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (1.3) donne :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4)$$

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

1.3.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich suppose que la surface réelle du solide est énergétiquement hétérogène et que ni la désorption ni les interactions entre les espèces adsorbées ne pourraient affecter sensiblement la cinétique d'adsorption à faible surface de recouvrement. Il a été utilisé pour décrire des réactions impliquant la chimisorption de gaz sur une surface solide, mais aussi pour simuler la cinétique d'adsorption en phase liquide. L'équation du modèle d'Elovich est exprimée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (1.5)$$

Où ; α est la vitesse d'adsorption initiale et β est la constante de désorption. La séparation de variables de l'équation et son intégration avec les conditions aux limites, $q_t=0$ au temps $t=0$ et q_t au temps t , donne l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (1.6)$$

Pour simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Clayton [9] ont supposé que $\alpha\beta t \gg 1$. Ainsi, l'équation devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1.7)$$

En traçant q_t en fonction $\ln(t)$, les constantes α et β peuvent être déterminé de la pente et de l'intersection de la ligne droite obtenue, respectivement. En pratique, l'applicabilité de l'équation d'Elovich est limitée à la partie initiale du processus d'interaction adsorbat-adsorbant, lorsque le système est relativement loin de l'équilibre [6].

1.3.4 Modèle de diffusion

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intraparticulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs de l'adsorbat [10].

1.3.5 Modèle de la diffusion interne ou intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle [11].

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

$$q_t = f(t_{1/2}) \quad (1.8)$$

1.3.6 Modèle de diffusion externe

L'équation est donnée dans par [11] :

$$\ln(1-F) = -K_{fd} \cdot t \quad (1.9)$$

Où :

F : Fraction partielle à l'équilibre $F = (q_t / q_e)$.

K_{fd} : Constante de vitesse.

1.4 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration c_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(c_e)$) [2].

1.4.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies [1] :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} k_l c_e}{1 + k_l c_e} \quad (1.10)$$

Où :

c_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

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

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

k_l : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/mg).

La linéarisation de l'équation (1.5) donne :

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} c_e + \frac{1}{q_{\max} k_l} \quad (1.11)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max} k_l}$.

1.4.2 Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [2]. Il est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (1.12)$$

Où :

K_f, n : Des constantes de Freundlich.

K_f : Est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n = 1$ adsorption linéaire, si $n < 1$ adsorption chimique et si $n > 1$ adsorption physique est favorable.

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique:

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K + \frac{1}{n_f} \text{Log} C_e \quad (1.13)$$

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant :

$$\text{Log} q_e = f(\text{Log} C_e) \quad (1.14)$$

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le phénomène d'adsorption et les deux types d'adsorption chimique et physique, de plus nous avons défini quelques adsorbants. Ensuite, nous avons parlé sur la cinétique d'adsorption et les différents modèles la décrivant tel que le modèle pseudo premier ordre, le modèle pseudo deuxième ordre, ... etc. Finalement, on a parlé sur l'isotherme d'adsorption et les deux types d'isothermes les plus répandus à savoir le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Chapitre 2 : Généralités sur les microsphères

Chapitre 2 : Généralités sur les microsphères

2.1 Introduction

Les microsphères sont connues depuis 1953, lorsque certains scientifiques ont montré que de nombreuses biomolécules simples dans des conditions de laboratoire typiques sur Terre avant l'évolution de la vie pouvaient apparaître spontanément comme précurseurs de ces composés. Les microsphères sont de petites particules sphériques, avec des diamètres de l'ordre du micromètre et elles sont parfois appelées microparticules. Les microsphères peuvent être fabriquées à partir d'une variété de matériaux tels que le verre naturel et synthétique ou les polymères. Elles peuvent être pleines ou creuses, varient considérablement en densité et sont donc utilisées dans différentes applications. Les microsphères creuses sont généralement utilisées comme additifs pour réduire la densité du matériau. Les microsphères solides ont de nombreuses applications selon le type et la taille du matériau [12].

2.2 Définition

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. Les microcapsules sont sensiblement similaires aux microsphères, elles sont composées d'un cœur comprenant le composé actif entouré d'une matrice polymère formant une capsule ou paroi. 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 [13].

2.3 Les différents types de microsphères

Les microsphères se présentent sous plusieurs formes et types. Nous décrivons ici les différents types de microsphères selon la classification adoptée dans le domaine pharmaceutique et médicale.

2.3.1 Microsphères bioadhésives : Ces types de microsphères présentent un temps de séjour prolongé au site d'application et provoquent un contact intime avec le site d'absorption et produisent une meilleure action thérapeutique.

2.3.2 Microsphères magnétiques : Elles sont des particules supramoléculaires qui sont suffisamment petites pour circuler à travers les capillaires sans produire d'occlusion embolique ($< 4 \mu\text{m}$). Mais, ils sont assez susceptibles (ferromagnétiques) pour être capturées dans des microvaisseaux et entraînées dans les tissus adjacents par un champ magnétique de 0,5 à 0,8 Tesla.

Chapitre 2 : Généralités sur les microsphères

2.3.3 Microsphères flottantes : Les microsphères flottantes gastro-rétentives sont des systèmes à faible densité qui ont une flottabilité suffisante pour flotter sur le contenu gastrique et rester dans l'estomac pendant une période prolongée sans affecter le taux de vidange gastrique. Le médicament est libéré lentement à la vitesse souhaitée.

2.3.4 Microsphères radioactives : Les microsphères radioactives délivrent une dose de rayonnement élevée aux zones ciblées sans endommager les tissus environnants normaux. Ils sont injectés dans les artères qui conduisent à la tumeur de l'intérêt. Les différents types de microsphères radioactives sont les émetteurs α , les émetteurs β et les émetteurs γ . [14]

2.3.5 Microsphères polymères : Les microsphères polymères biodégradables sont celles qui contiennent des polymères qui prolongent le temps de séjour au contact des muqueuses en raison de leur degré élevé de propriété de gonflement en milieu aqueux, il en résulte la formation de gel. Le taux et l'étendue de la libération du médicament sont contrôlés par concentration de polymère et le modèle de libération de manière soutenue. Microsphères polymères synthétiques sont ceux qui sont constitués de polymères synthétiques et sont utilisés comme agent de charge, charges, emboliques particules, véhicules de distribution de médicaments, etc. [15]

2.4 Préparation des microsphères

Les microsphères sont préparées en utilisant des molécules inorganiques ou organiques. Ces molécules sont soit sous forme de monomères, soit sous forme de polymères d'origine naturelle, semi synthétique ou synthétique [16]. Elles sont fabriquées par un large éventail de techniques et de méthodes chimiques, physico-chimiques et mécaniques.

2.4.1 Formation de microsphères par polymérisation

Il y a quatre différentes techniques employées pour la fabrication de particules par polymérisation. Elles sont désignées par les termes « émulsion » et « suspension » en fonction de la taille des particules produites. Le procédé de polymérisation où apparaissent des précipités polymériques est appelé « polymérisation par précipitation ». Le mot « dispersion » est utilisé pour décrire en général les dispersions liquide/solide, mais aussi pour les procédés qui peuvent être assimilés comme « polymérisation par précipitation stabilisée ». Cependant, la distinction entre les termes suspension, émulsion, précipitation, et dispersion sont très vagues, et pas toujours adéquats pour décrire les différents procédés de polymérisation. Arshady a récemment suggéré que les termes « suspension »,

Chapitre 2 : Généralités sur les microsphères

« émulsion », « dispersion » et « précipitation » peuvent être clairement distingués en se basant sur quatre critères [17] :

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

2.4.1.1 Polymérisation en suspension

Dans la polymérisation en suspension l'amorceur est soluble dans le monomère et ils sont tous les deux insolubles dans le milieu de polymérisation. Le monomère, au moyen d'un agitateur et d'un agent de suspension (stabilisateur) approprié est suspendu dans le milieu sous forme de petites gouttelettes (microgouttes). L'agent stabilisateur forme une couche ou film protecteur autour des gouttes. Mais celui-ci ne peut pas être assimilé à un agent émulsifiant (tensio-actif) qui a un rôle différent dans la polymérisation en émulsion souvent la polymérisation est activée par un effet thermique (20-100°C), et ainsi laissée à une température constante jusqu'à un accomplissement total de la polymérisation. Dans ces conditions, les microgouttes de monomère sont converties directement en microsphères polymériques de taille sensiblement identique. Les difficultés principales de cette technique de préparation de microparticules résident dans le choix de l'agent stabilisateur, du mode d'agitation, de la forme du réacteur et de toutes les opérations qui gouvernent la stabilité de la suspension. En pratique, tous ces paramètres restent difficiles à contrôler [17].

2.4.1.2 Polymérisation par émulsion

Dans la plupart des cas le monomère est insoluble dans le milieu de la polymérisation, il est donc émulsionné à l'aide d'un tensioactif. Ainsi le monomère se présente sous forme de gouttes (1-10 μm) avec un recouvrement micellaire (0,05-0,1 μm) dépendant de la nature du tensioactif et de sa concentration. L'amorceur est introduit dans le milieu mais n'est pas présent dans les gouttes de monomère. Donc, l'état initial du mélange de polymérisation en émulsion est très différent de celui de la polymérisation en suspension ce qui implique un mécanisme de formation des particules complètement différent. La polymérisation est activée à une température comprise entre 40 et 80°C. Au départ de la réaction le milieu contient de nombreux objets différents qui vont s'organiser et former des particules de polymère entourées de tensioactif. Ainsi, après une période de

Chapitre 2 : Généralités sur les microsphères

croissance/nucléation jusqu'à épuisement des monomères présents dans le milieu, les particules peuvent atteindre une taille comprise entre 50 et 300 μm [16].

2.4.2 Formation de particules par polycondensations

Différents modes de polymérisation condensation (polycondensation) mènent à la production de microsphères polymériques sont généralement appliquées à la formation de microsphères organiques et inorganiques. En particulier, les polycondensations suspension et dispersion sont des méthodes de choix pour la préparation de microsphères inorganiques. Le mécanisme de formation des particules et leur stabilisation en suspension et dispersion polycondensation sont largement similaires aux homonymes en polymérisation. Bien que les technologies sol-gel ne soient pas usuellement décrites comme des procédés de polycondensation dispersion leur mécanisme peut être décrit en tant que tel. On peut aussi noter que l'émulsion polycondensation n'existe pas, par le fait qu'il n'y pas d'amorceur de réaction. Par contre, l'utilisation de deux monomères complémentaires (par exemple un diacide avec une diamine), chacun soluble dans un des deux liquides non miscibles, mène à une polycondensation interrassiale dans le mélange de polycondensation. Ce mode de polycondensation est fréquemment utilisé pour la préparation de microcapsules plutôt que pour la conception de microsphères [16].

2.4.3 Séchage par pulvérisation et congélation par pulvérisation

Ces méthodes sont basées sur le séchage du brouillard de polymère et de médicament dans l'air. En fonction de l'élimination du solvant ou refroidissement de la solution, les deux procédés sont appelés séchage par pulvérisation et congélation par pulvérisation respectivement. Dans le premier procédé, le polymère est d'abord dissous dans un solvant organique volatil approprié tel que dichlorométhane, acétone... etc. Le médicament contenu sous forme solide est ensuite dispersée dans la solution polymère sous homogénéisation à grande vitesse. Cette dispersion est ensuite atomisée dans un flux d'air chaud. L'atomisation conduit à la formation de petites gouttelettes ou de fine brume d'où le solvant s'évapore instantanément entraînant la formation des microsphères dans une gamme de taille 1-100 μm . Les microparticules sont séparées de l'air chaud au moyen du séparateur à cyclone tandis que les traces de solvant sont éliminées par séchage sous vide. Un des principaux avantages du procédé sont la faisabilité de fonctionnement dans des conditions aseptiques. L'évaporation très rapide du solvant conduit cependant à la formation de microparticules poreuses [6]. Le deuxième procédé est similaire au premier sauf que l'air chaud est remplacé par un courant d'air froid [18].

Chapitre 2 : Généralités sur les microsphères

2.4.4 Coacervation (inversion de phase)

Ce processus repose sur le principe de diminution de la solubilité du polymère dans une phase organique induisant la formation d'une phase riche en polymère appelé les coacervats. Le terme coacervation fut introduit en 1930 par Bungenberg de Jong et Kruyt pour un processus dans lequel des solutions aqueuses colloïdales sont séparées en deux phases liquides ; une phase riche en colloïde, c'est-à-dire, le Coacervat et une phase pauvre en colloïde. En tenant compte des différents mécanismes de séparation de phase, la coacervation a été subdivisée en coacervation simple et complexe. Dans le cas de la coacervation simple, le polymère est relargué par des électrolytes, tels que le sulfate de sodium, ou désolvaté par l'addition de non-solvants miscibles à l'eau tels que l'éthanol. D'autre part, le procédé de coacervation complexe est décrit comme un procédé de séparation de phases qui se produit dans des solutions de mélange de polyions avec des charges opposées [6].

2.5 Caractérisation des microsphères

Les microsphères sont souvent caractérisées pour mesurer et quantifier la taille des particules, la distribution granulométrique, la morphologie de surface, la structure interne (porosité), la mouillabilité (angle de contact), la déviation des pores, le degré de gonflement, la charge additive, la teneur en solvant résiduel et le poids moléculaire du polymère [19].

2.6 Applications des microsphères

2.6.1 Applications des microsphères en médecine

Les microsphères sont maintenant largement utilisées dans le diagnostic médical en tant que réactifs pour dispositifs de diagnostic, biomatériaux injectables, charges tissulaires et composés d'administration de médicaments. Les microsphères sont également utilisées comme extracteurs de particules et les applications des microsphères en tant que biomatériaux injectables sont devenus de plus en plus populaires au cours des dernières décennies en raison des développements récents qui ont amélioré la qualité et la fonctionnalité.

2.6.2 Applications des microsphères dans les industries spécialisées

Les microsphères sont utilisées pour étudier l'écologie, le sol et la vie marine, simuler la charge des particules dans les expériences de physique, concevoir des instruments,

Chapitre 2 : Généralités sur les microsphères

observer l'écoulement des fluides, tester les systèmes de filtration et les membranes, la microscopie et le dépannage des processus, parmi de nombreuses autres applications.

2.6.3 Le domaine environnemental

La littérature ne mentionne pas des applications de microsphères dans le domaine environnemental. Par contre, elle contient beaucoup de travaux de recherches dans ce domaine en particulier l'adsorption de différents polluants que soit organique ou minéral.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les microsphères et leurs types. Il existe cinq types de microsphères, bioadhésives, magnétiques, flottantes, microsphères radioactives et polymères. De plus, nous avons parlé sur leurs méthodes de préparations à savoir la polymérisation, la polycondensation, le séchage par pulvérisation, la congélation par pulvérisation et l'inversion de phase. On a terminé par les différentes applications des microsphères dans le domaine médical, industriel et environnemental.

Chapitre 3 :

Partie expérimentale

Chapitre 3 : Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des microsphères à base d'un polymère (PVC) et d'un extractant (Aliquat-336). De plus, dans cette étude, nous quantifierons la quantité d'absorption de colorant par les microsphères préparées. Ensuite, nous décrivons les différents matériaux et procédures expérimentales utilisées pour élaborer, caractériser et appliquer les diverses microsphères préparées.

3.1 Produits

Pour réaliser les différentes expériences, nous avons utilisé différents produits. Le rouge cibacrone, un colorant textile a été utilisé comme adsorbat. Le polychlorure de vinyle (PVC), un polymère hydrophobe, a été utilisé pour la préparation des solutions polymères, avec le solvant organique diméthylformamide (DMF). Le Chlorure de méthyltrioctylammonium (Aliquat-336) a été utilisé comme extractant. L'éthanol, l'hydroxyde de sodium (NaOH), le nitrate de potassium (KNO_3), le chlorure de sodium (NaCl) et l'acide chlorhydrique (HCl) ont été de grade analytique. Les propriétés et les caractéristiques des produits utilisés sont décrites sur le Tableau 3.1. Les formules chimiques du colorant et de l'extractant sont présentées sur la figure 3.1.

Tableau 3.1 Caractéristiques des différents produits utilisés.

Produits	Masse molaire (g/mol)	Densité (kg/L)	Pureté (%)	Nomenclature	Fournisseur
PVC	233000	1.2	/	Poly(chlorure de vinyle)	PVC-solvin
Aliquat-336	404,17	0,884	99	Chlorure de	Sigma-Aldrich
DMF	73,1	0.95	99	Diméthylformamide	Prolabo
RC	995,21	/	50	Rouge cibacrone	Cibacrone
NaOH	40	/	99,25	Hydroxyde de sodium	Soude
KNO_3	99	/	99	Nitrate de potassium	Sigma - alorich
NaCl	58,44	/	/	Chlorure de sodium	Biochem
HCl	36,46094	1,18	37	Acide chlorhydrique	L'acide

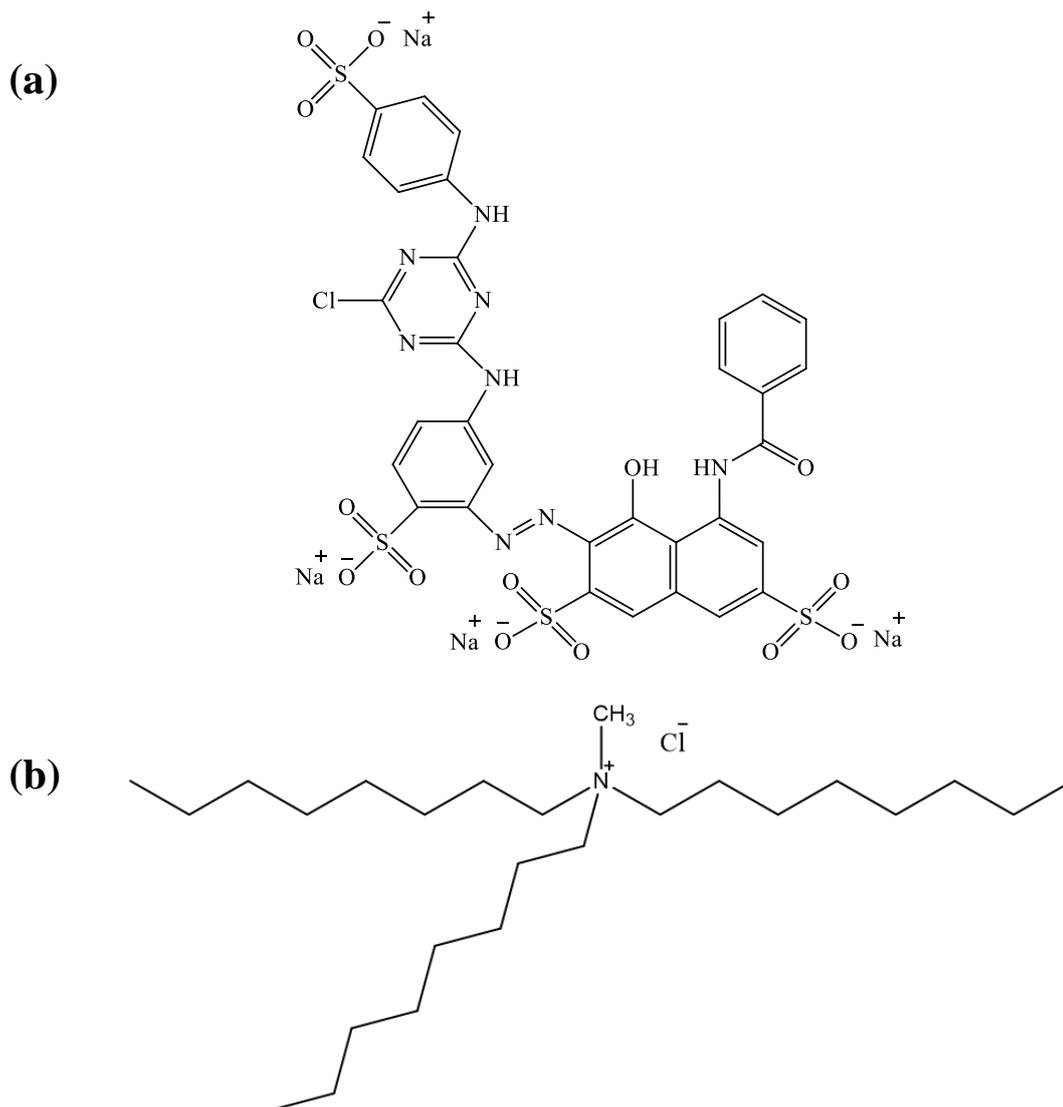


Figure 3.1 : Formules développées du rouge cibacrone (a) et de l'Aliquat-336 (b).

3.2 Matériels

Dans ce travail nous avons utilisé plusieurs appareils pour réaliser les diverses expériences :

- Balance analytique : Toutes les pesées ont été effectuées avec une balance analytique de marque OHAUS, réservée pour des pesées inférieures à 20 g.
- Agitateur magnétique : Toutes les expériences ont été agitées par un agitateur magnétique avec différentes vitesses d'agitation de marque IKAMAG.
- Étuve : Les microsphères ont été séchées dans une étuve de marque POL-EKO.
- Spectrophotomètre UV-visible : de marque Agilent Technologies 60 uv-vis, mesure l'absorbance d'une solution pour une longueur d'onde de donnée.

Chapitre 3 : Partie expérimentale

- Spectrophotomètre infrarouge : nous avons utilisé les rayons infrarouges pour déterminer les différentes liaisons et groupements fonctionnels des composants des microsphères. Il était de marque Agilent technologies et de modèle Cary 660 FTIR.

3.3 Préparation des microsphères

Les microsphères ont été préparées avec la méthode d'immersion-précipitation par dissolution du polychlorure de vinyle (PVC) (6 % massique) dans le diméthylformamide (DMF) (94 % massique). Les solutions préparées ont été maintenues sous agitation magnétique pendant 48 heures pour une dissolution complète du polymère. Puis, des quantités d'Aliquat-336 ont été ajoutées aux solutions préalablement préparées pour avoir un Rapport PVC/Aliquat-336 égal à 4/6. L'agitation était continue pendant 2h. Enfin, les solutions ont été ajoutées goutte à goutte à un bain contenant un non-solvant (Figure 3.3). Le non-solvant était de l'eau distillée à 25°C. Le tableau 3.2 résume les différentes solutions utilisées pour préparer les diverses microsphères et leurs noms attribués. Après que la dernière goutte de la solution polymère ajoutée, les microsphères ont été recueillies et transférées dans un autre bain contenant de l'eau distillée et gardées durant une journée. Ensuite, les microsphères ont été lavées avec de l'eau distillée et séchées dans une étuve à 40°C pendant 24 heures.



Figure 3.2 : La solution polymère sous agitation magnétique.

Chapitre 3 : Partie expérimentale

Tableau 3.2. Les différentes quantités utilisées pour la préparation des microsphères polymères.

Microsphère	DMF (% massique)	PVC (% massique)	Rapport Aliquat-336/PVC (% massique)
MS	94	6	0
MS0	94	6	40

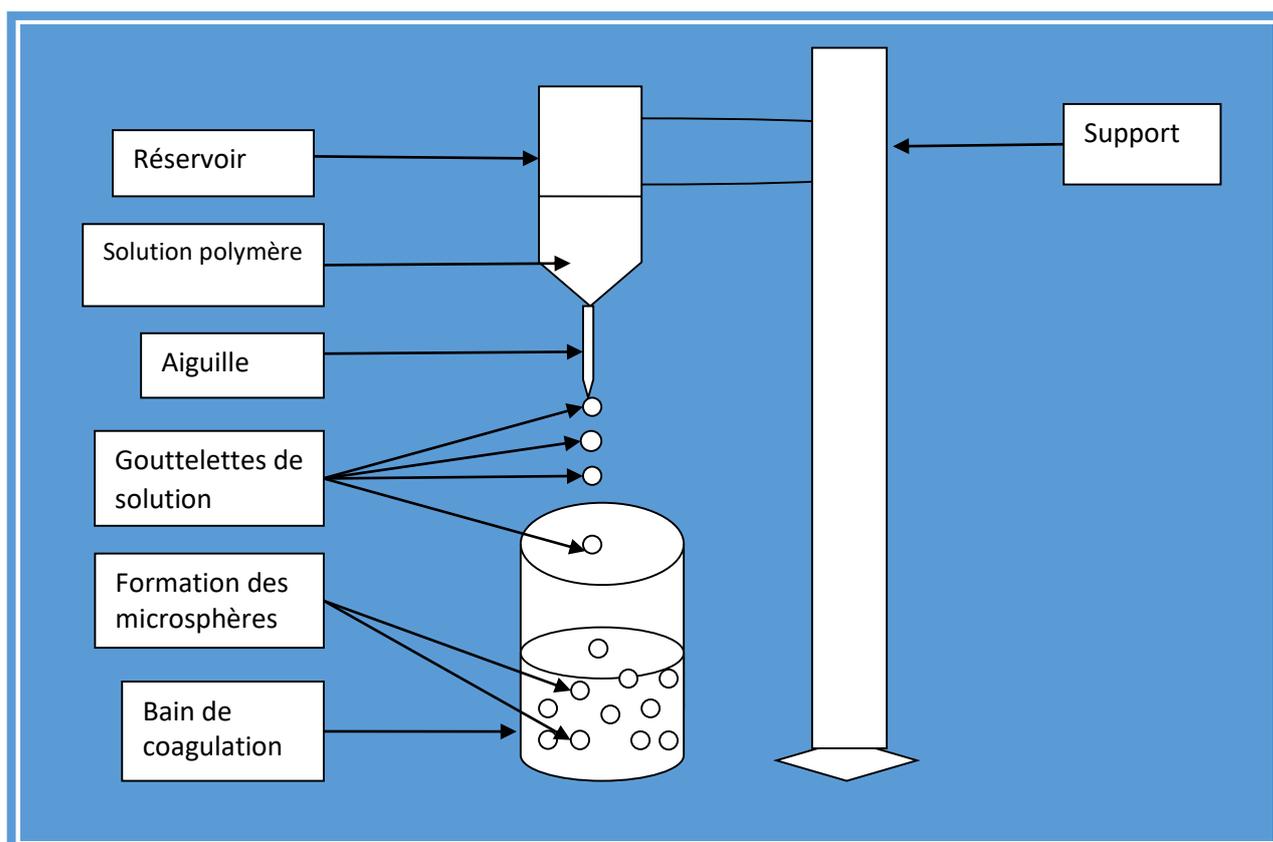


Figure 3.3 : Schéma de l'installation utilisée pour la préparation des microsphères.

3.4 Traitement des microsphères

Les microsphères ont été traitées en les plaçant dans des solutions de NaOH et de KNO₃ à différentes concentrations et agitées par un agitateur magnétique pendant 2 heures. Le tableau 3.3 résume les différentes conditions utilisées pour leurs traitements.

3.5 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

Chapitre 3 : Partie expérimentale

contact), de la surface spécifique, de la tortuosité des pores, du degré de gonflement, de la charge des additifs, 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 [6]. Dans ce travail nous avons étudié la distribution de la taille des microsphères, la densité apparentes et la porosité des microsphères et la structure chimique par analyse spectrophotométrique au rayon infrarouge.

Tableau 3.3 : Les conditions expérimentales utilisées pour le traitement des microsphères.

Microsphère		Solution de Traitement			Condition du traitement	
Indice	Masse initiale (g)	Substance	Concentration (mol/L)	Volume (ml)	t (h)	Température (°C)
MS1	0.120	Hydroxyde de sodium (NaOH)	0,2	100	2	18.5
MS2	0.120		0,4	100	2	18.5
MS3	0.120		0,6	100	2	18.5
MS4	0.120		0,8	100	2	18.5
MS5	0.120		1	100	2	18.5
MS6	0.120	Nitrate de Potassium (KNO ₃)	0,2	100	2	25.4
MS7	0.120		0,4	100	2	25.4
MS8	0.120		0,6	100	2	26.2
MS9	0.120		0,8	100	2	26.2
MS10	0.120		1	100	2	26.2

3.5.1 Distribution de la taille des microsphères

Pour déterminer les différentes tailles des microsphères, nous avons pris une série de photos de chaque type de microsphères. Un logiciel, ImageJ, de traitement et d'analyse d'images a été utilisé pour mesurer le diamètre des particules de chaque type de microsphère.

3.5.2 Densité apparentes et porosité des microsphères

La densité apparente et la porosité des microsphères ont été déterminées en mesurant le poids (m_n) des microsphères photographes précédemment et en considérant une forme sphérique parfaite des microsphères, en s'appuyant sur les équations suivantes :

$$\rho_{app} = \frac{m_n}{n\left(\frac{4}{3}\pi r_{moy}^3\right)} \quad (3.1)$$

Chapitre 3 : Partie expérimentale

$$\varepsilon(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{p+alq}}\right)100 \quad (3.2)$$

$$\rho_{p+alq} = x_p \rho_p + x_{alq} \rho_{alq} \quad (3.3)$$

Où :

n : Le nombre de microsphères ;

m_n : Le poids des n microsphères ;

r_{moy} : Le rayon moyen des n microsphères ;

ρ_{app} : La densité apparente des microsphères ;

ε (%) : La porosité des microsphères ;

ρ_p : La masse volumique du polymère (PVC) ;

ρ_{alq} : La masse volumique de l'aliquat-336 ;

x_p : La fraction massique du polymère (PVC) ;

x_{alq} : La fraction massique de l'aliquat-336.

3.5.3 Analyse spectrophotométrique par rayon infrarouge

Pour connaître les composants des microsphères préparées, nous avons effectué une analyse infrarouge. Le terme "spectroscopie infrarouge" est une technique utilisée pour obtenir l'absorption, l'émission, la conductivité optique ou la diffusion Raman d'un échantillon solide, liquide ou gazeux, et permet la collecte simultanée de données spectroscopiques sur un large spectre. L'analyse des microsphères a été obtenue à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge de marque Agilent Cary 660 FTIR avec un balayage dans la gamme de 620 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

3.6 La cinétique d'adsorption

Pour suivre l'évolution de l'adsorption du colorant par les microsphères, nous avons placé une quantité de microsphères (0,1 g) dans des solutions de rouge cibacrone avec des concentrations initiales de 20, 35 mg/L. Les prélèvements des échantillons de la solution sont effectués tout d'abord chaque 15 minutes (de 0 à 60 min), puis chaque demi-heure (de 60 à 120 min) et enfin chaque heure (de 120 à 480 min). Les échantillons prélevés sont analysés avec un spectrophotomètre UV-visible pour déterminer les différentes concentrations.

Chapitre 3 : Partie expérimentale

3.7 Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de rouge cibacrone, nous avons placé une quantité de microsphère (0.05 g) dans des solutions de 100 mL à différentes concentrations (5, 10, 20 et 25 mg/L). Les solutions ont été maintenues sous agitation magnétique pendant une durée de 8 heures.

3.8 Régénération des microsphères

Pour étudier la régénération des différentes microsphères une série de tests d'adsorption et de désorption ont été effectués en utilisant le même volume de la solution d'adsorption et de désorption. Les différentes conditions opératoires utilisées sont représentées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Les différentes conditions expérimentales utilisées pour la régénération des microsphères.

Microsphère		Solution d'adsorption				Solution de désorption			
Indice	Masse (g)	Adsorbat	C ₀ (mg/L)	V (mL)	Temps (h)	Substance	C (mol/L)	V (mL)	Temps (h)
MS1	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8	Hydroxyde de sodium (NaOH)	0,2	100	8
MS2	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		0,4	100	8
MS3	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		0,6	100	8
MS4	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		0,8	100	8
MS5	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		1	100	8
MS6	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8	Nitrate de potassium (KNO ₃)	0,2	100	8
MS7	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		0,4	100	8
MS8	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		0,6	100	8
MS9	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		0,8	100	8
MS10	0.05	Rouge cibacrone	15	100	8		1	100	8

3.8.1 Tests d'adsorption

Pour déterminer les quantités de rouge cibacrone adsorbées par les différentes microsphères traitées, des masses de 0,05 g sont mis en contact avec des solutions aqueuses de colorant à une concentration de 15 mg/L et des volumes de 100 mL. Des volumes de 500 µl de la solution de colorant sont prélevés à l'aide d'une micropipette au début et à la fin de l'adsorption (8 heures). Les échantillons prélevés sont analysés avec un spectrophotomètre UV-visible pour déterminer les concentrations initiale et finale en colorant.

3.8.2 Tests de désorption

Après les tests d'adsorption, les microsphères sont mises en contact avec des solutions aqueuses pour désorber le colorant adsorbé. Ces solutions aqueuses sont soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou du nitrate de potassium (KNO₃) à différentes concentrations. Des échantillons de 500 µl sont prélevés par une micropipette à la fin de la désorption. Puis, ils sont analysés avec un spectrophotomètre UV-visible pour déterminer la concentration finale du colorant désorbé.

3.9 La quantification des résultats d'adsorption et de désorption

Pour le traitement des résultats, on définit les paramètres suivants :

L'efficacité d'adsorption E_{ads} (%) :

$$E_{ads}(\%) = \frac{C_{ads_0} - C_{ads_e}}{C_{ads_0}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

L'efficacité de désorption E_{des} (%) :

$$E_{des}(\%) = \frac{C_{des_e} \cdot V_{des}}{(C_{ads_0} - C_{ads_e}) \cdot V_{ads}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

La quantité de colorant adsorbée à l'instant t qt (mg/g) :

$$q_t = \frac{C_{ads_0} - C_{ads_t}}{m_{MS}} \cdot V \quad (3.6)$$

La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) :

$$q_e = \frac{C_{ads_0} - C_{ads_e}}{m_{MS}} \cdot V \quad (3.7)$$

La quantité de colorant désorbée à l'équilibre q_{des_e} (mg/g) :

$$q_{des_e} = \frac{C_{des_e} \cdot V_{des}}{m_{MS}} \quad (3.8)$$

Chapitre 3 : Partie expérimentale

Où :

C_{ads_0} : La concentration initiale de rouge cibacrone (mg/L) ;

C_{ads_t} : La concentration de rouge cibacrone à l'instant t durant l'adsorption (mg/L) ;

C_{ads_e} : La concentration de rouge cibacrone à l'équilibre de l'adsorption (mg/L) ;

C_{des_e} : La concentration de rouge cibacrone désorbé à l'équilibre (mg/L) ;

m_{MS} : La masse des microsphères (g) ;

V_{ads} : Le volume de la solution d'adsorption (L) ;

V_{des} : Le volume de la solution de désorption (L).

Chapitre 4 :

Résultats et discussions

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents résultats obtenus après la réalisation des différentes expériences. Ils agissent de la caractérisation, des microsphères préparées, morphologique structurale et chimique. Mais aussi de la régénération des microsphères après adsorption du colorant rouge cibacrone.

4.1 Caractérisation des microsphères

Dans ce travail on a réussi à préparer des microsphères à base de PVC et d'Aliquat-336 comme extractant avec la méthode d'inversion de phase. Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 représentent les images des microsphères non traitées et traitées obtenus. Les images montrent que les particules préparées sont sphériques et homogènes avec des diamètres dans l'ordre du millimètre.

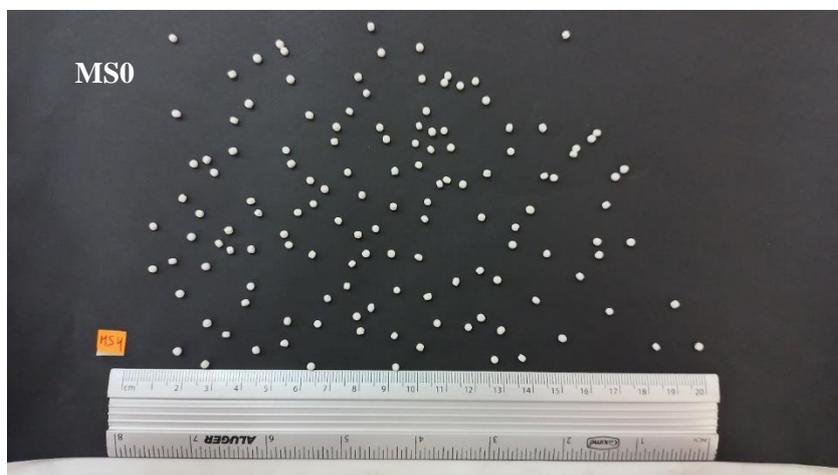


Figure 4.1 : Microsphères avant le traitement MS0.



Chapitre 4 : Résultats et discussions

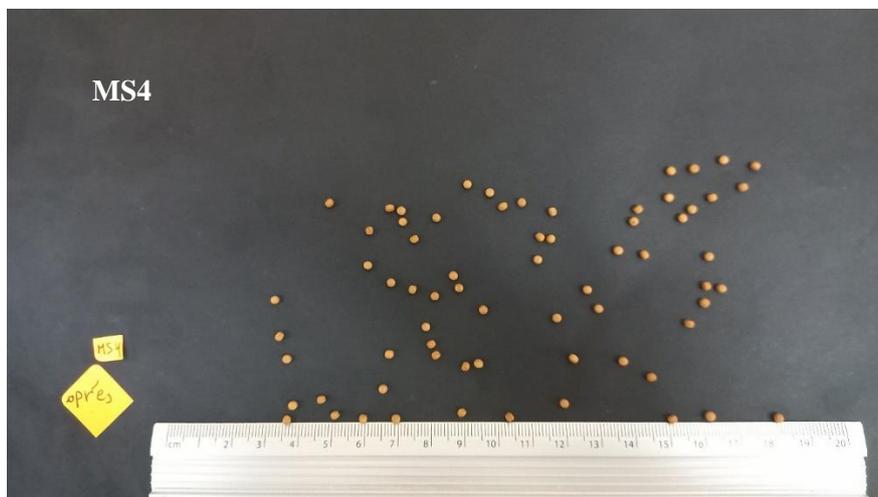
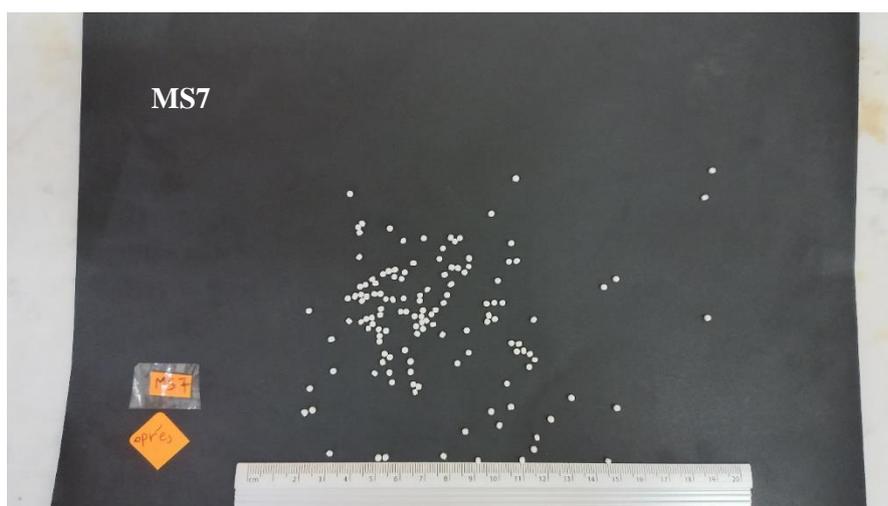
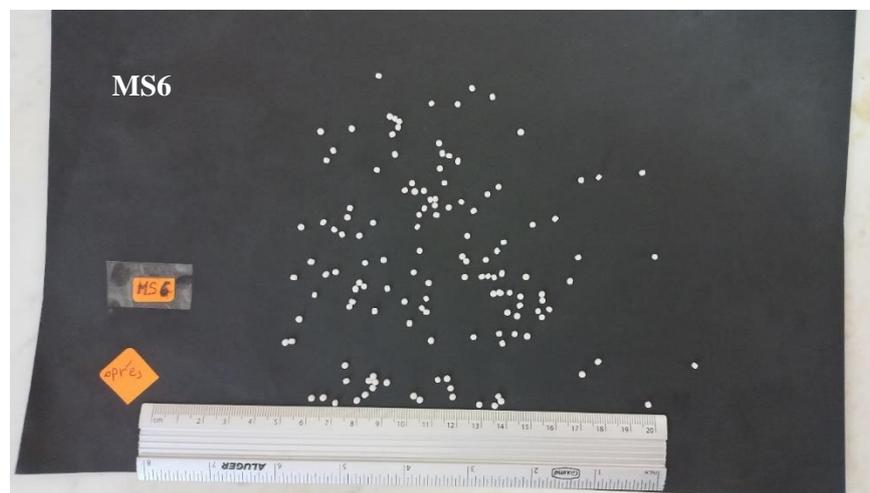




Figure 4.2 : Les images des microsphères préparées traitées avec le NaOH (MS1, MS2, MS3, MS4, MS5).



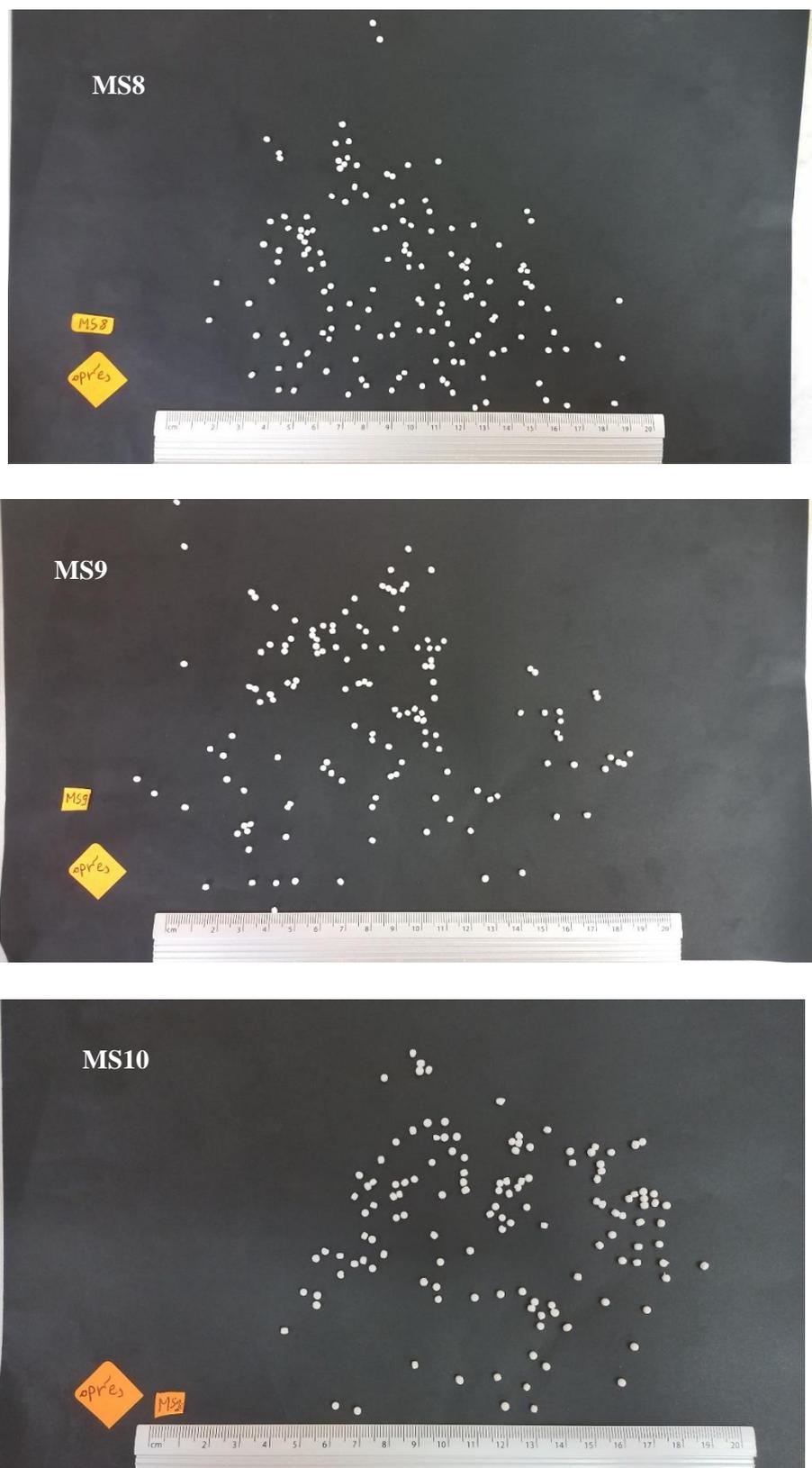
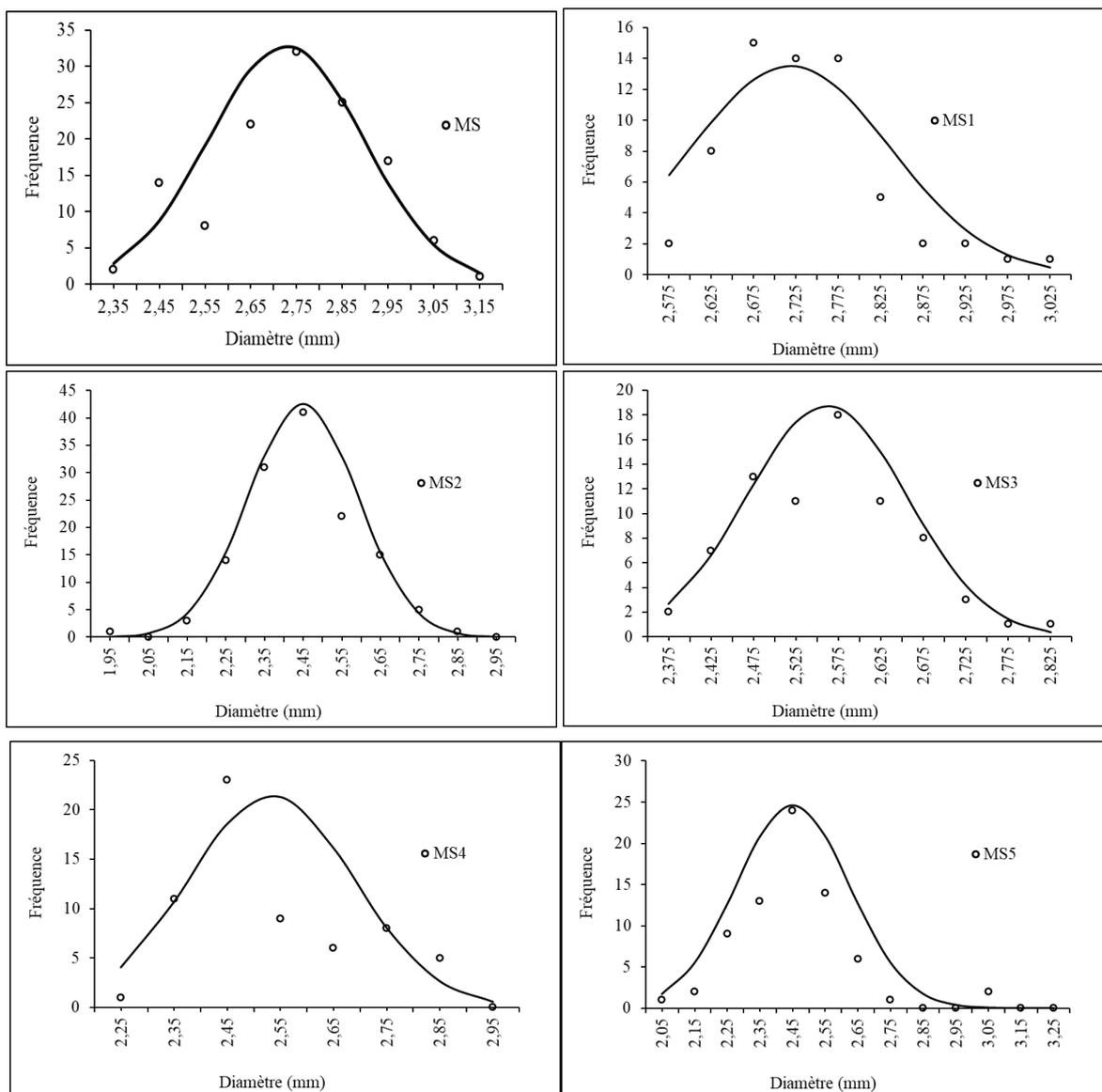


Figure 4.3 : Les images des microsphères préparées avec le KNO_3 (MS6, MS7, MS8, MS9, MS10).

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1.1 La distribution de la taille des microsphères

Pour étudier l'homogénéité du diamètre, nous avons étudié la distribution de la taille des microsphères en mesurant le diamètre d'un nombre bien déterminé de microsphères. La figure 4.4 représente cette distribution pour chaque microsphère. On remarque une distribution gaussienne symétrique de la taille des microsphères avec des bande très étroites. La majorité des microsphères ont un diamètre au alentours de 2,6 mm pour tout les types de microsphères.



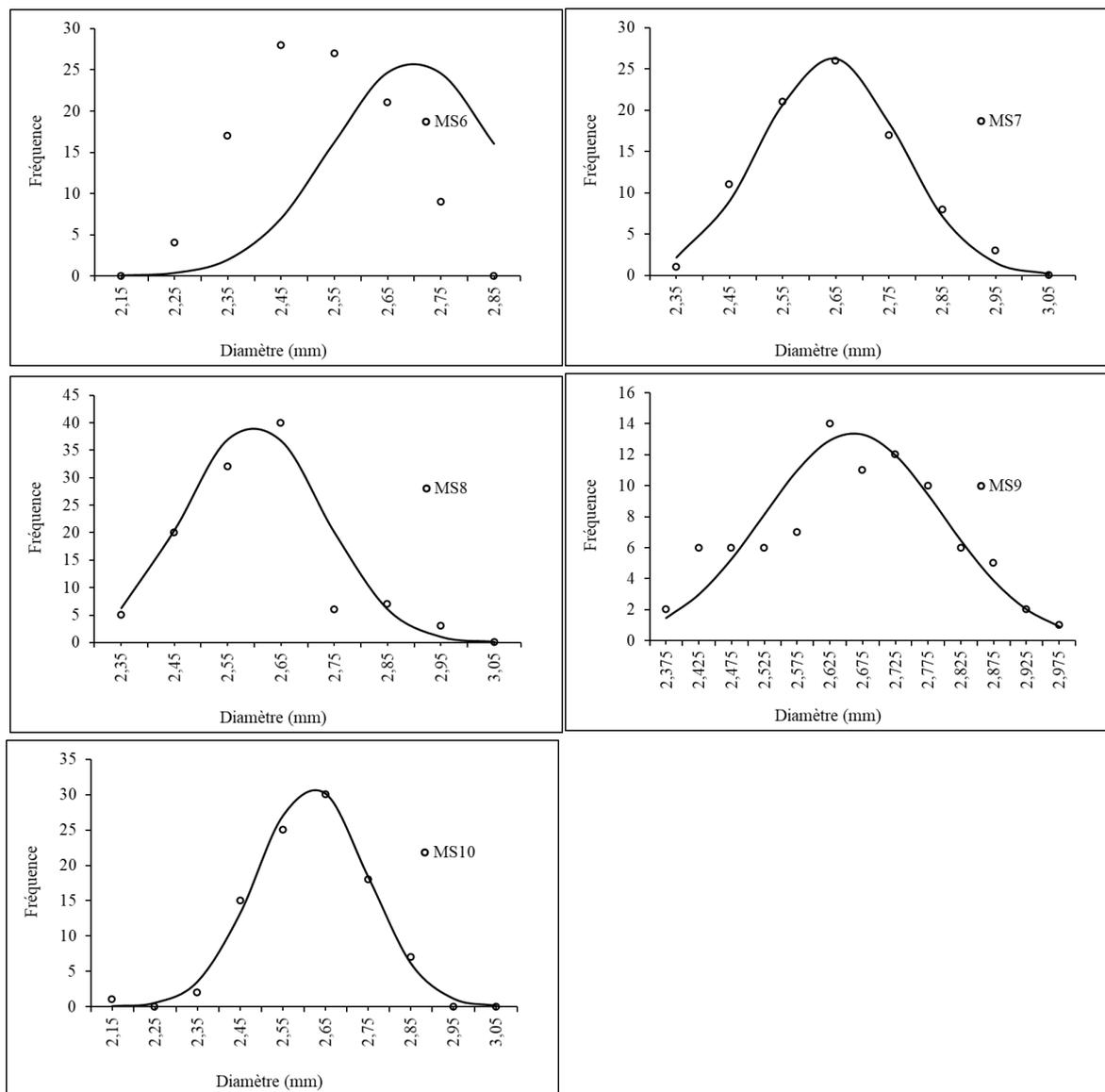


Figure 4.4 : La distribution de la taille des microsphères.

4.1.2 Le diamètre moyen des microsphères

La figure 4.5 représente le diamètre moyen des différentes microsphères obtenues, où l'on note que le diamètre moyen des microsphères traitées avec NaOH a beaucoup diminué, contrairement à celles traitées avec le KNO₃, pour lesquelles une très légère diminution a été observée. Ceci explique que l'hydroxyde réduit considérablement le diamètre des microsphères.

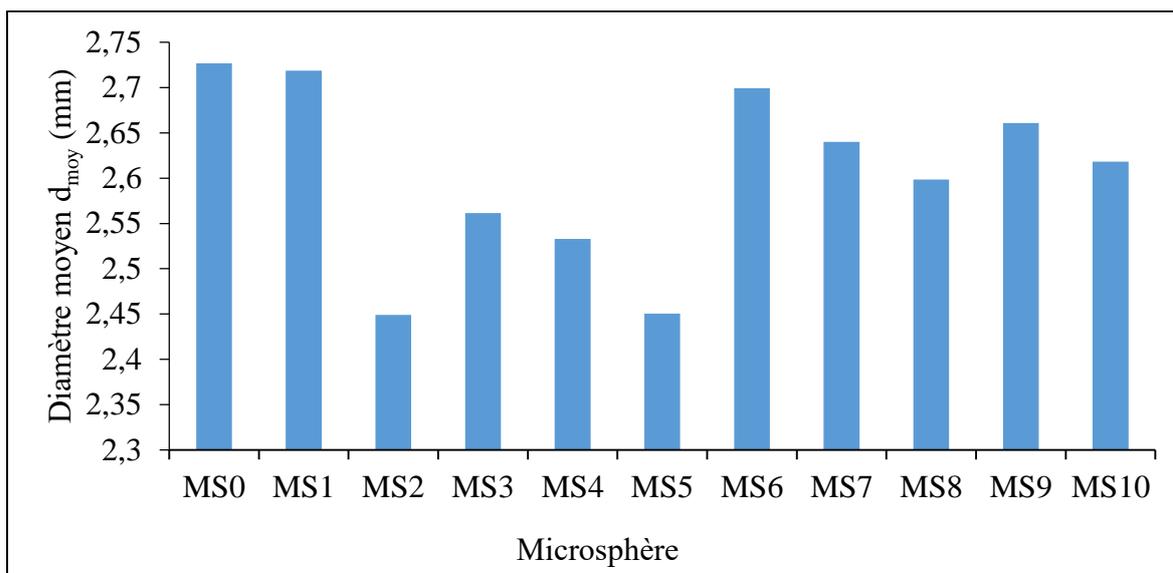


Figure 4.5 : Le diamètre moyen des microsphères.

4.1.3 L'effet du traitement sur la masse des microsphères

La figure 4.6 représente l'effet du traitement sur la masse des microsphères, nous avons remarqué que la masse des microsphères qui sont traitées avec le NaOH est diminuée, par contre la masse des microsphères traité avec le KNO_3 augmente légèrement par rapport à la masse initiale. Dans le cas du traitement avec le NaOH, la diminution de la masse est peut-être attribuée à la déshydrochloration du PVC. Cependant, la légère augmentation de la masse dans le cas du traitement avec le KNO_3 est liée à l'échange ionique du groupement OH^- de l'Aliquat-336 avec le l'ion NO_3^- qui plus massif que lui.

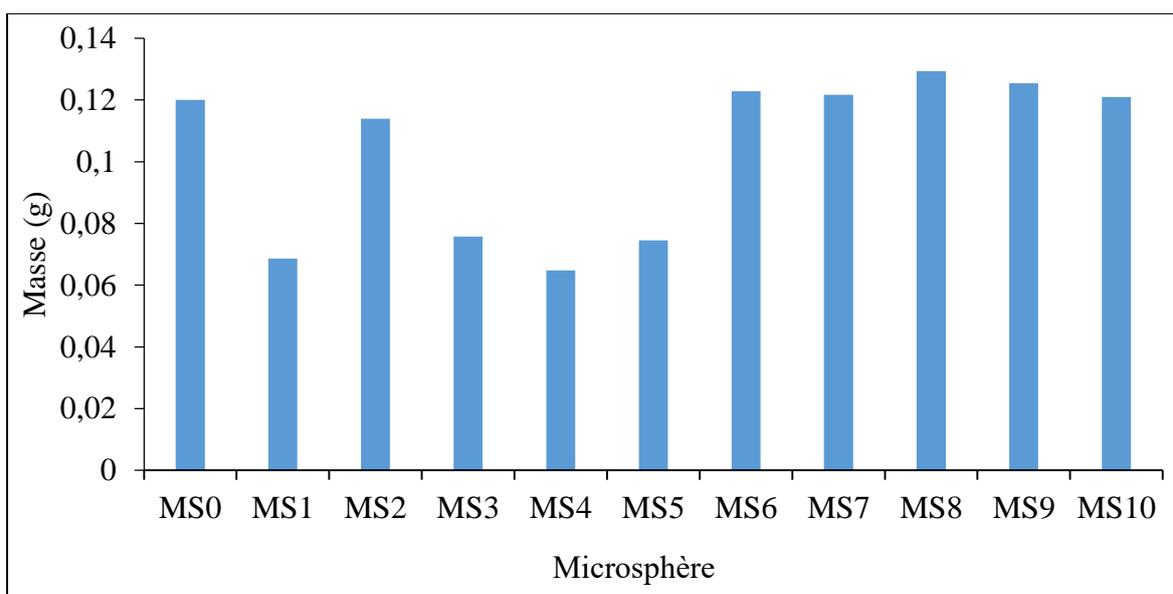


Figure 4.6 : L'effet du traitement sur la masse des microsphères.

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1.4 La masse volumique des microsphères

La figure 4.7 représente la masse volumique des microsphères, nous avons remarqué que les masses volumiques des microsphères traitées avec le KNO_3 est supérieur à celles traitées avec le NaOH eux-mêmes leurs masses volumiques supérieur à celle des microsphères non traitées. Cela s'explique par une diminution des diamètres dans le cas des microsphères traitées avec le NaOH et par l'augmentation des masses dans le cas des microsphères traitées avec le KNO_3 .

On remarque aussi que la masse volumique de toute la microsphère est très bas, inférieur à 0,035 kg/L, donc on a des particules très légères. Cela est attribuer peut être à une grande porosité des microsphères.

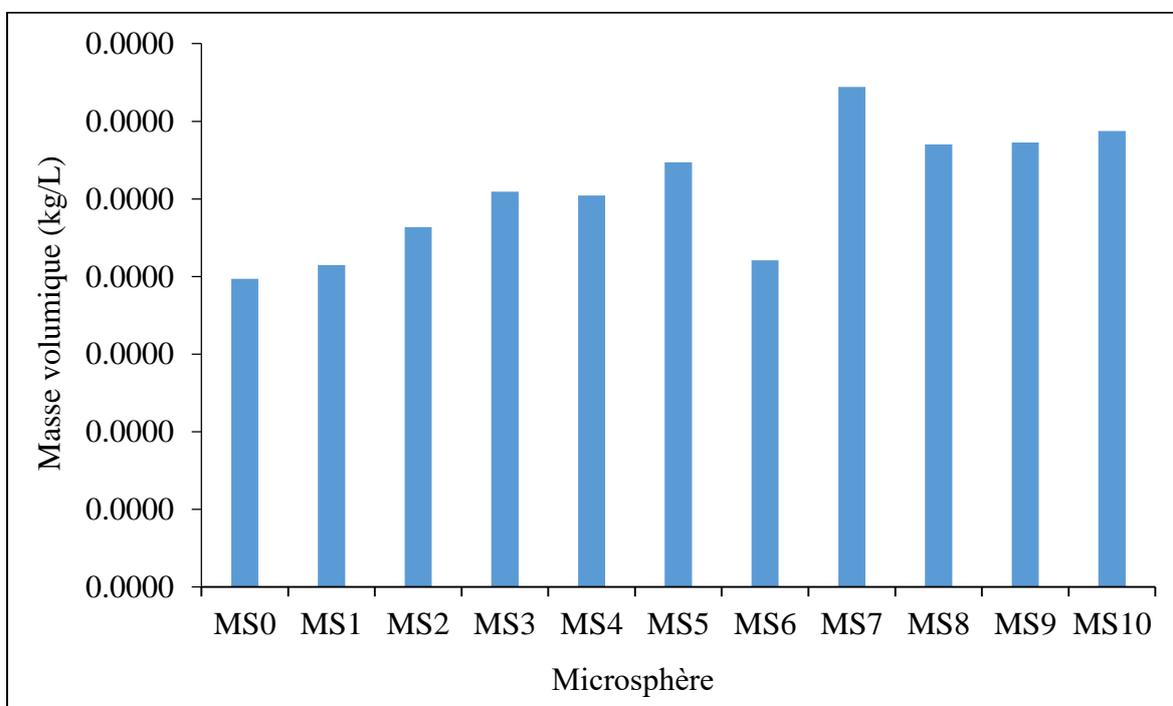
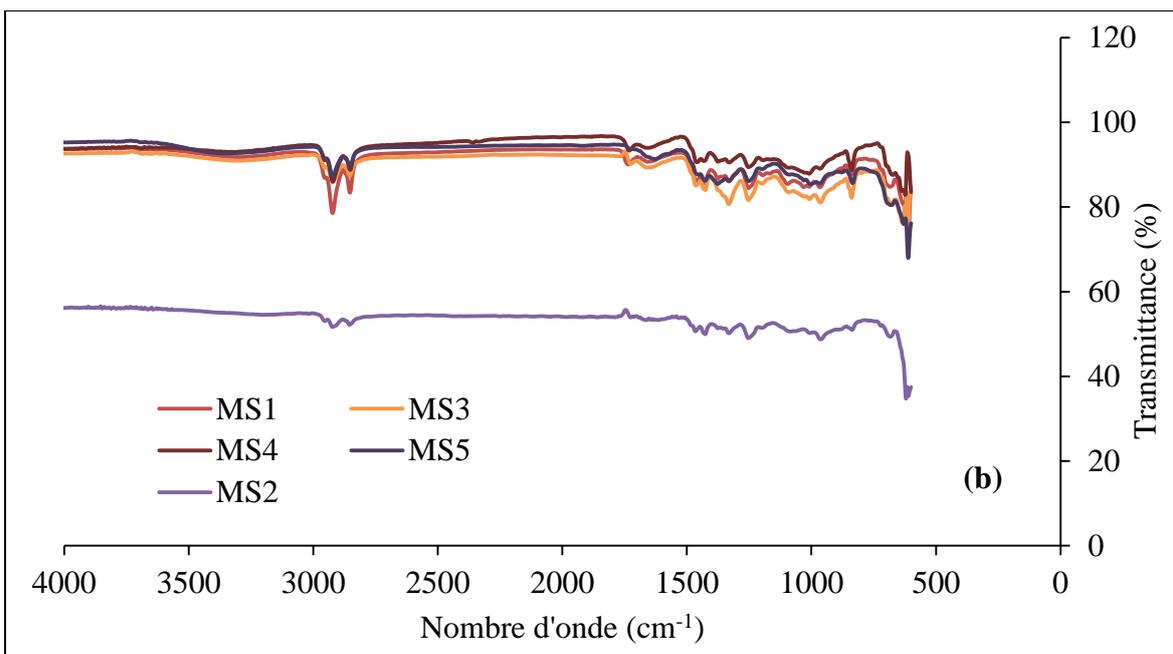
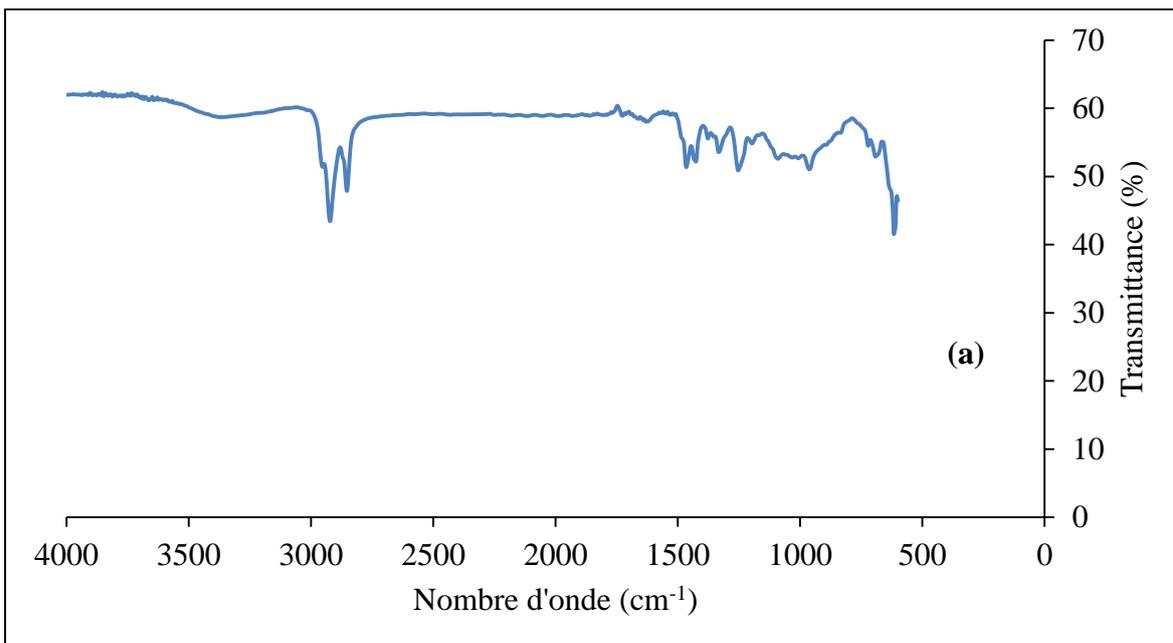


Figure 4.7 : La masse volumique des microsphères

4.1.5 L'analyse infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures chimiques.



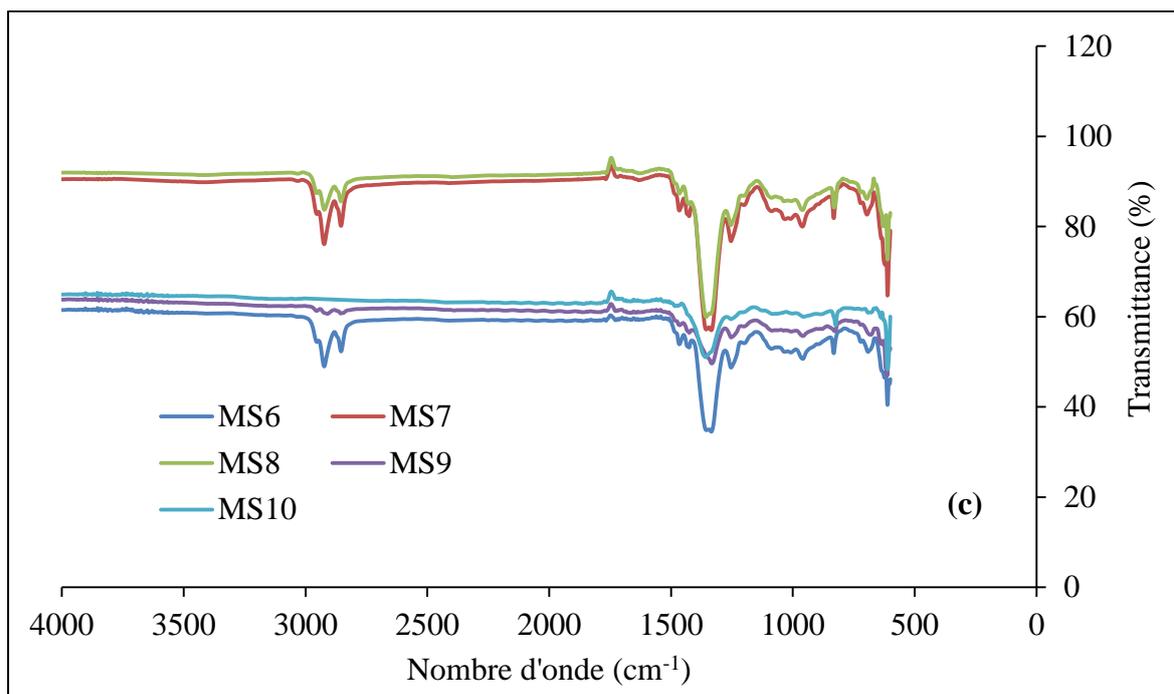


Figure 4.8 : Le spectre infrarouge des microsphères (a) non traitées, (b) traitées avec le NaOH et (c) traitées avec le KNO₃.

Le spectre infrarouge des microsphères traitée représente une bande d'absorption d'élongation forte entre [800-600] qui correspond à la liaison (C-Cl) de la chaîne moléculaire du PVC, et une autre bande d'absorption de déformation faible entre [1220-1020] qui correspond à la liaison (C-N) de la molécule Aliquat 336.

4.1.6 L'analyse UV-Visible

Pour pouvoir déterminer la concentration du rouge cibacrone on a utilisé un spectrophotomètre UV-visible de marque Agilent Technologies 60 uv-vis. Une série de solutions de rouge cibacrone avec des concentrations connues ont été utilisées pour déterminer leurs absorbances et tracer la courbe d'étalonnage. La longueur d'onde maximale d'absorption λ_{\max} du rouge cibacrone était de 519 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.9. La courbe est une droite avec l'ordonnée à l'origine proche de zéro et un coefficient de corrélation de 0,9963 proche de 1. Cela témoigne d'une forte corrélation entre les valeurs mesurées et la droite d'étalonnage et que les concentrations choisis sont dans le domaine linéaire de Beer-Lambert.

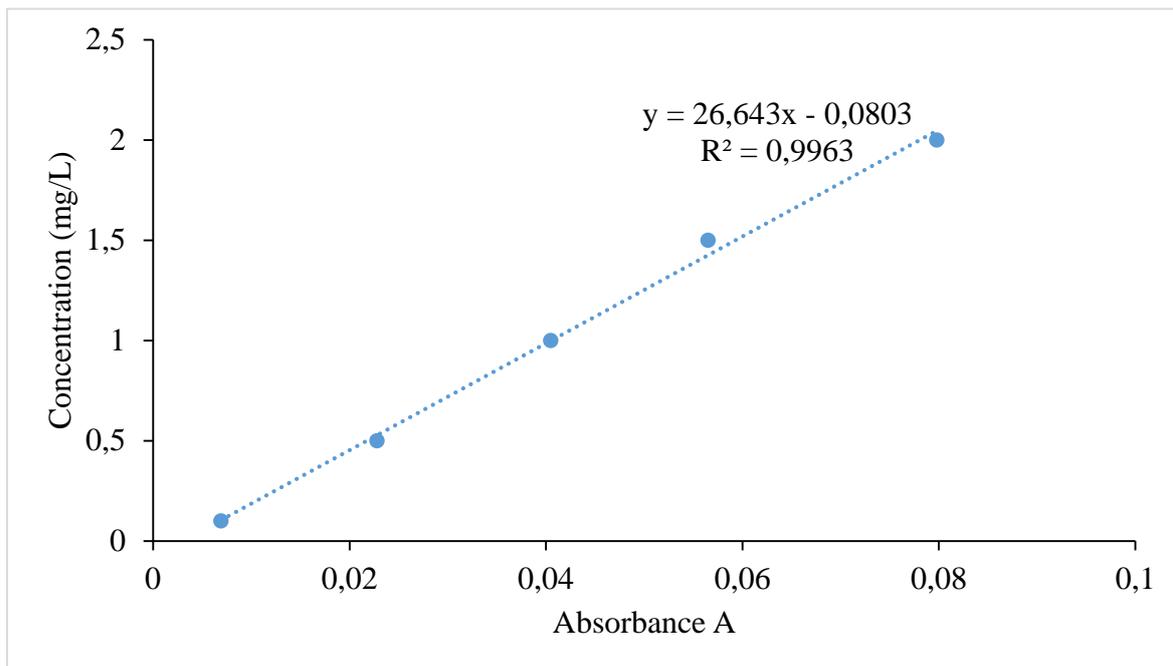


Figure 4.9 : La courbe d'étalonnage de la concentration du rouge cibacrone.

4.2 Étude de l'adsorption

4.2.1 Effet du temps de contact

La figure 4.10 représente l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant rouge cibacrone par les microsphères MS0. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de temps de contact. On distingue trois périodes de vitesse différentes. La première avec une vitesse d'adsorption accélérée dans les premières quinzaines de minutes. À partir de 15 minute commencent le ralentissement de la vitesse d'adsorption du colorant. Cette deuxième période se termine à 120 min pour la concentration de 20 mg/L et à 240 min pour la concentration de 35 mg/L. Au-delà de ces deux temps l'adsorption s'arrête et l'équilibre s'installe. La première période correspond à l'adsorption sur la surface externe et celle des macropores. La deuxième quant à elle est attribuée à l'adsorption sur la surface des mésoporeux et des micropores. Et finalement la troisième période s'explique par l'adsorption complète du colorant pour la faible concentration (20 mg/L) et par la saturation des sites d'adsorption pour la concentration élevée (35 mg/L). Pour la suite du travail nous choisirons un temps de contact de 240 min.

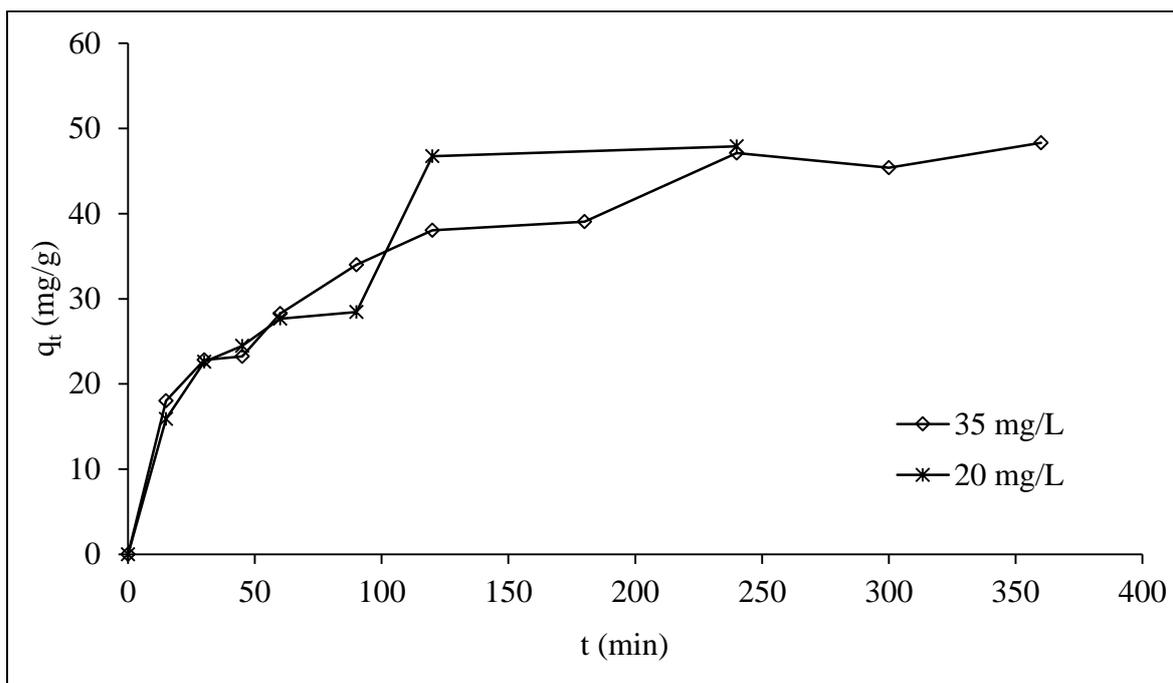


Figure 4.10 : Effet du temps de contact sur la capacité d’adsorption des microsphères non traitées MS0. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g.

4.2.2 Effet de la concentration initiale

La figure 4.11 représente l’effet de la concentration initiale du colorant sur la capacité d’adsorption des microsphères non traitées MS0. La quantité de rouge cibacrone adsorbée augmente avec l’augmentation de la concentration initiale du colorant. Cela est dû à la disponibilité des sites d’adsorption.

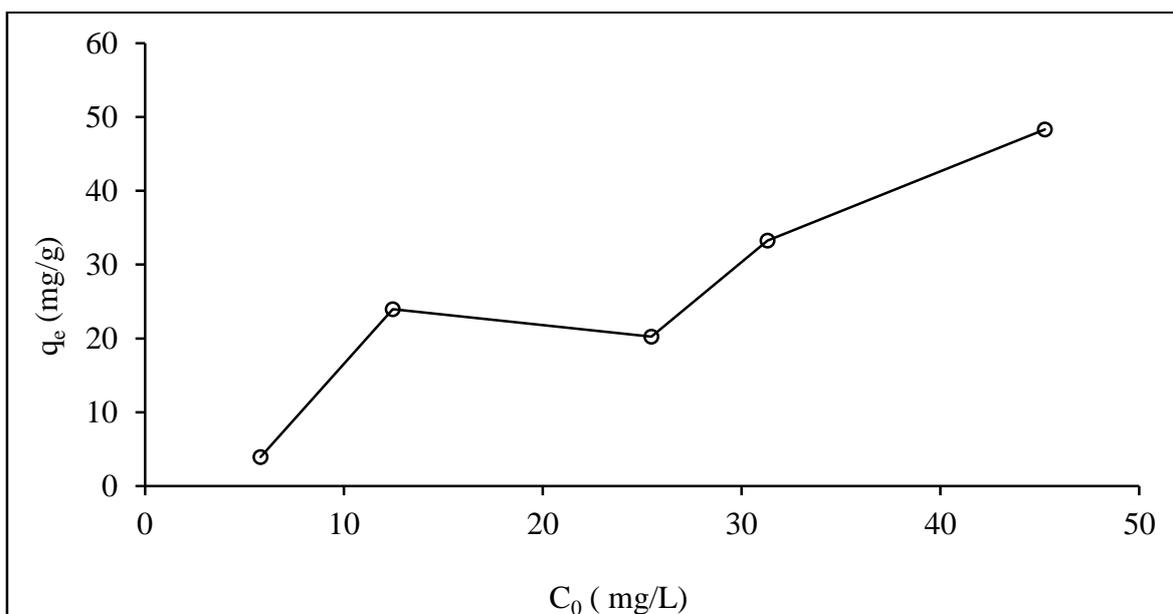


Figure 4.11 : Effet de la concentration initiale de colorant sur la capacité d’adsorption des microsphères non traitées MS0. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g, temps de contact : 8 h.

4.2.3 La modélisation de la cinétique d'adsorption

Les figures 4.12, 4.13 et 4.14 représentent l'application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo deuxième ordre et d'Elovich aux résultats obtenus de l'adsorption du rouge cibacrone par les microsphères MS0 pour les deux concentrations 20 et 35 mg/L. Au vu de ces résultats, les valeurs de R^2 obtenues avec le modèle d'Elovich sont élevées (0,94 et 0,96) et dépassent de loin celles obtenues avec les deux autres modèles. De ce fait, le modèle d'Elovich est le plus fiable pour décrire l'adsorption du rouge cibacrone par les microsphères [20]. Généralement, le modèle d'Elovich décrit une adsorption chimique ce qui en accord l'échange ionique de l'Aliquat-336.

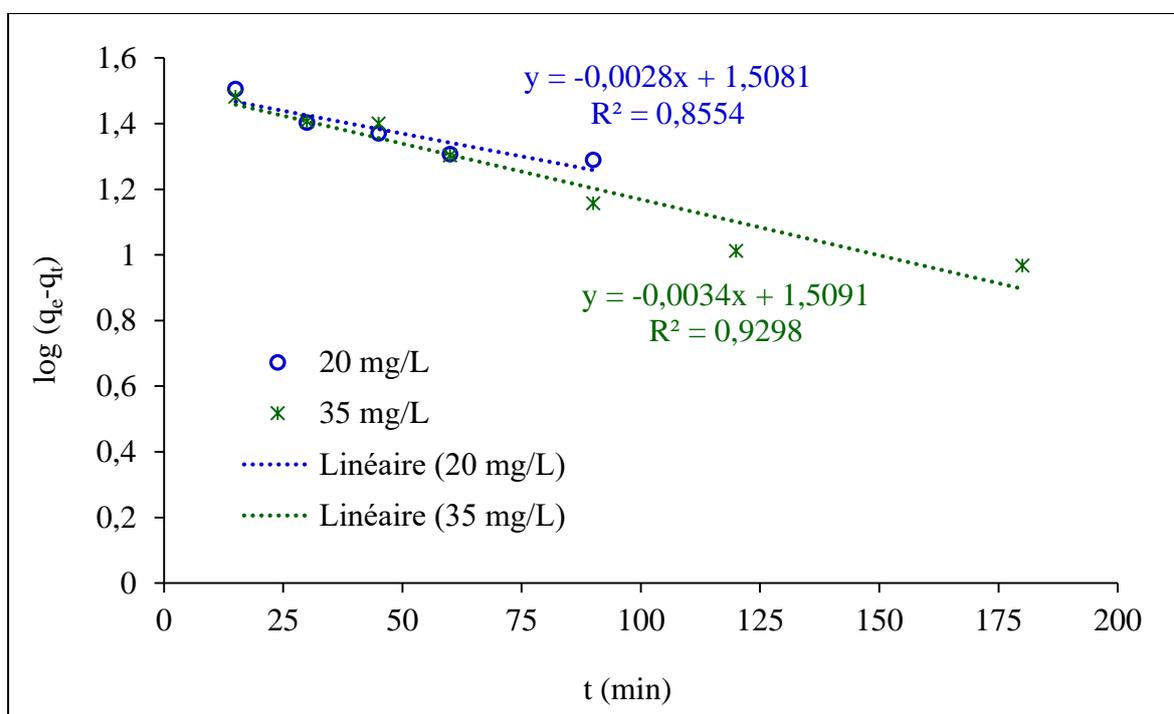


Figure 4.12 : Modèle pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g.

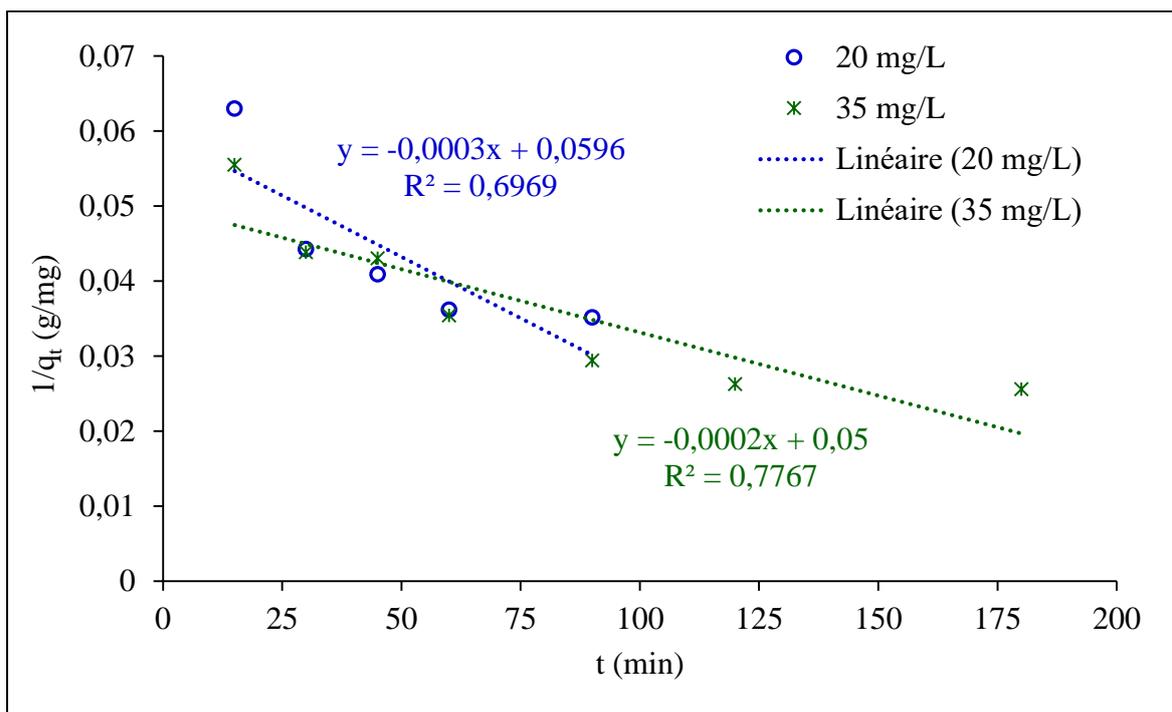


Figure 4.13 : Modèle pseudo deuxième ordre de la cinétique d'adsorption. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g.

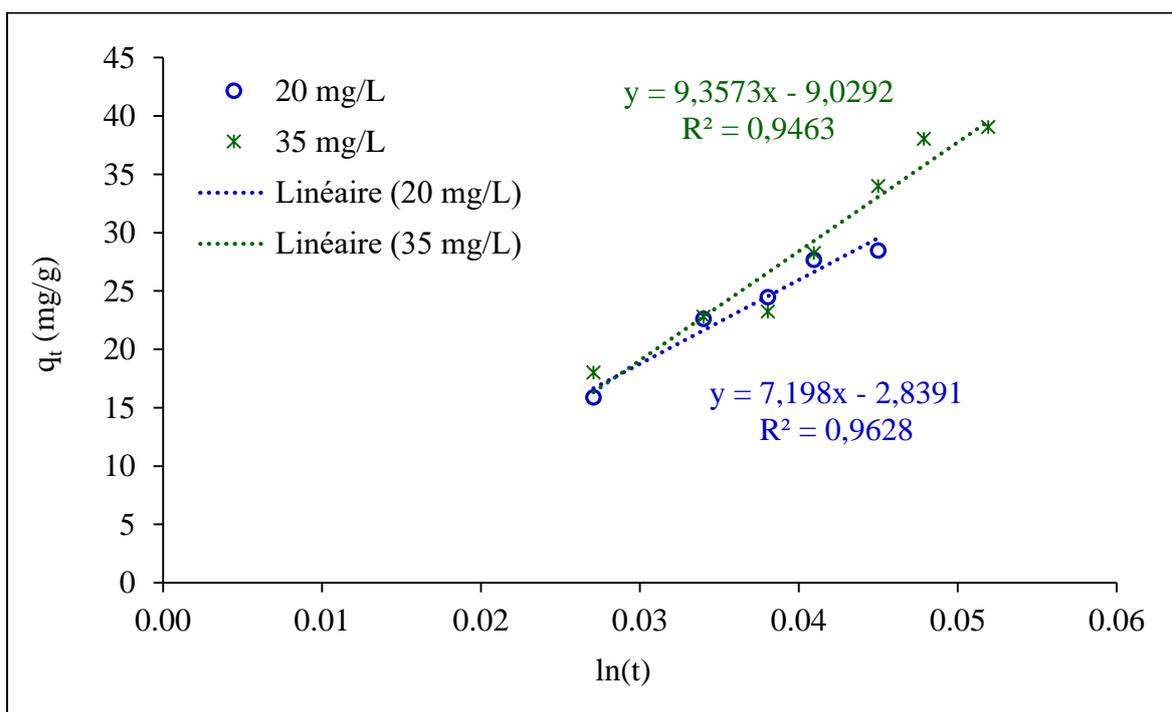


Figure 4.14 : Modèle d'Elovich de la cinétique d'adsorption. Volume de solution : 100 mL, masse des microsphères : 0.05 g.

4.3 Régénération

La figure 4.15 représente la capacité d'adsorption et de désorption du rouge cibacrone par les microsphères traitées. Nous avons remarqué que la capacité d'adsorption des microsphères traitées avec le KNO_3 (MS6, MS7, MS8, MS9 et MS10) est supérieure à celles des microsphères traitées avec le NaOH (MS1, MS2, MS3, MS4 et MS5). Pour la désorption toutes les microsphères montrent de faible capacité de désorption qui ne dépasse pas les 6 mg/g. De plus, il n'y a pas de différence notable de désorption entre les différentes microsphères. Les microsphères traitées avec des concentrations élevées de NaOH (MS3, MS4 et MS5) ont des efficacités de désorption appréciable de l'ordre de 20 % (voir figure 4.16).

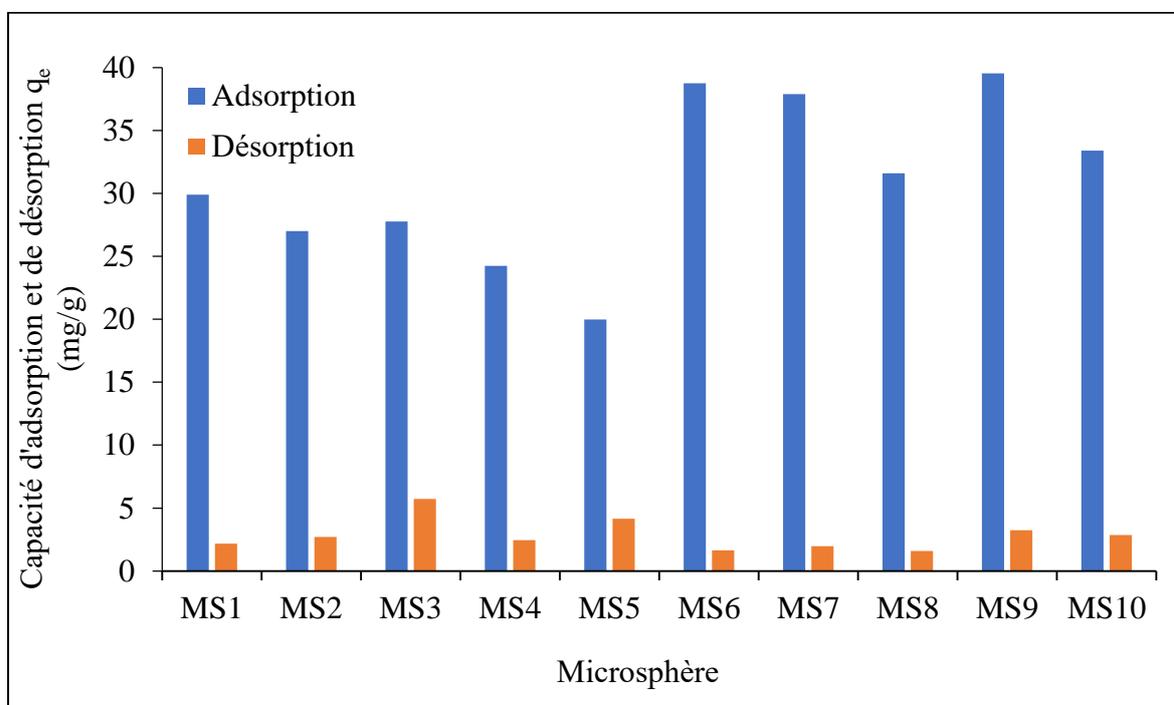


Figure 4.15 : La capacité d'adsorption et désorption de microsphères traitées.

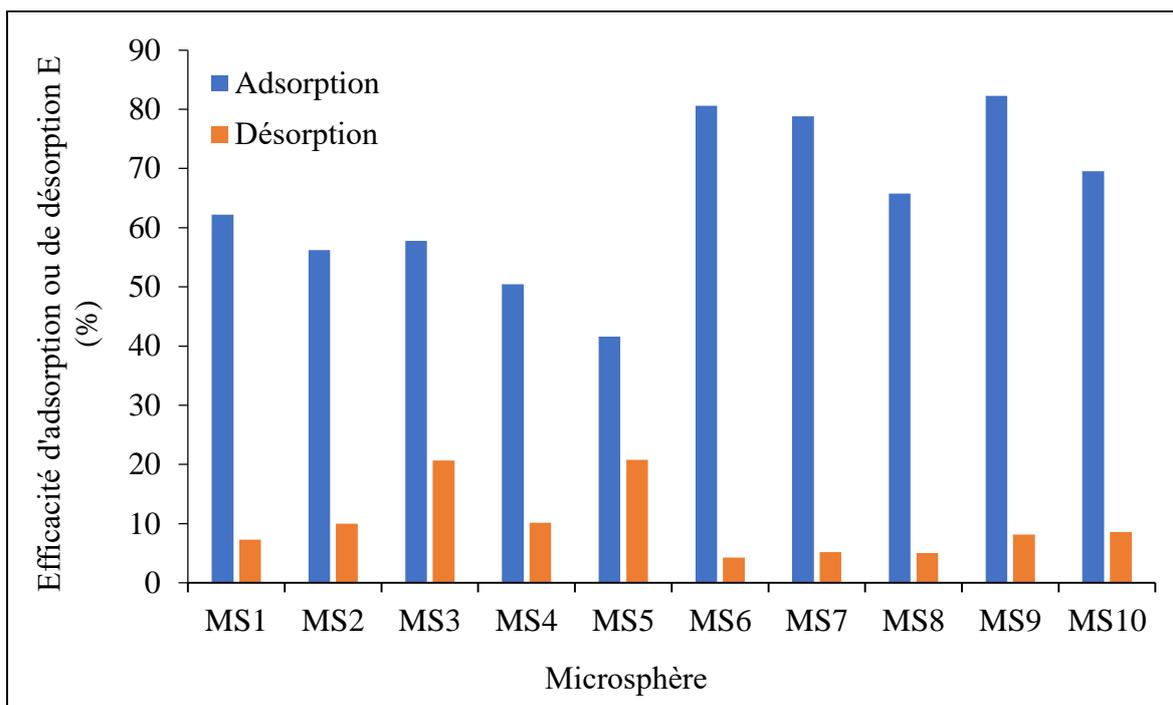


Figure 4.16 : L'efficacité d'adsorption et désorption de microsphères traitées.

Conclusion générale

Conclusion générale

À travers ce travail, nous avons travaillé sur la préparation des microsphères et leur application pour éliminer un colorant textile le rouge cibacrone. Les microsphères sont fabriquées par la méthode d'inversion de phase et sont à base de poly(chlorure de vinyle) dopée avec l'Aliquat-336. Ces microsphères sont, ensuite, traitées avec deux solutions aqueuses de chlorure de sodium et de nitrate de potassium à différentes concentrations. Les différents résultats obtenus nous ont permis de conclure que :

L'inversion de phase est une méthode efficace pour élaborer des particules sphériques avec une distribution de la taille des particules très étroites donc des particules homogènes concernant le diamètre. Mais la grande viscosité de la solution polymère additionnée d'Aliquat-336 confère à ces particules des diamètres dans l'ordre du millimètre.

Le traitement des microsphères diminue leurs masses et leurs densités dans le cas de la soude caustique. Mais aucun effet n'a été observé pour le traitement avec le nitrate de potassium.

Les microsphères préparées avaient la capacité d'adsorber le rouge cibacrone avec un temps d'équilibre moyennement long de 6 h. La cinétique d'adsorption semble être décrite par le modèle pseudo-premier ordre.

Les tests d'adsorption ont montré que les microsphères traitées avec le nitrate de potassium (KNO_3) que les microsphères non traitées et les microsphères traitées avec le chlorure de sodium (NaOH) avec une capacité d'adsorption de 39,5 mg/g pour la microsphère MS9 traitée avec 0,8 M de KNO_3 .

D'autres parts, les tests de désorption ont révélé une faible capacité de désorption qui ne dépasse pas les 6 mg/g. De plus les microsphères traitées la soude caustique semblent avoir un pouvoir désorbant légèrement supérieur à celui des microsphères traitées avec le nitrate de potassium.

Références

Références

- [1] Benamraoui. F. (2014). ' Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture' Mémoire magister en génie chimique. Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS.
- [2] Khouldi. A., Medjani .A. (2017) ' Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile' Mémoire master en génie chimique. Université Larbi Ben M'hidi, Oum el Bouaghi.
- [3] Lian-Ming. S, Francis. M. article 'adsorption aspects théoriques'. Centre de Recherche Claude Delorme - Air Liquide.
- [4] Nouzha. B. (2007). 'Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par Adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre' mémoire magister en chimie. université Mentouri de Constantine.
- [5] Louragini.D.(2016). ' Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois' mémoire. Maîtrise en génie de l'environnement. Université du QUÉBEC.
- [6] Ouazine. L.(2018). 'Élaboration et caractérisation de microsphères polymères modifiées par ajout d'extractants : étude et application 'thèse doctorat université A. MIRA-Bejaia.
- [7] Toumi. N. (2006). 'Synthèse de matériaux composites micro-mesoporeux à partir de la zéolithe zsm-5', mémoire de magister en chimie des matériaux université d'Oran.
- [8] Bertrand. S. (2011). 'Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental'- docteur de l'université de Franche-Comté.
- [9] Chien S.H., Clayton W.R., (1980) ,Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. SSSA J. (44), 265–268.
- [10] Belaid. K.D, Kacha. S. (2011). 'Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois' journal Revue des sciences de l'eau, 24(2) ,131-144.
- [11] Sfaksi .Z.(2019). ' Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège'mémoire de master en génie de procédés de l'environnement Université de Jijel.
- [12] Naveen .H. P, Adlin .J and Tamizh Mani1.T.,(2014). a modern review on microsphere as novel controlled drug delivery system. Journal of Research in Pharmaceutical Sciences and Biotechnology. 2(3), 62 – 69.
- [13] Michel. B, (2004). 'Elaboration et caractérisation de microsphères hybrides kappa-carraghénane/silice' docteur de l'universite Montpellier i.

Références

- [14] Nikhil.Sh, (2016). ' a review on microspheres: methods of preparation and evaluation.' Journal of pharmacy and pharmaceutical sciences.
- [15] Ramteke K.H 1 , Jadhav V.B2 , Dhole S.N.3.(2012). Microspheres: as carriers used for novel drug delivery system Journal of Pharmacy (IOSRPHR) 2(4).
- [16] Djebbari .N, Benkerrou .A. (2016). 'Préparation et caractérisation des microsphères à base de PEEK-WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et bleu de méthylène' mémoire master en génie chimie université A. Mira de Bejaia
- [17] Madava. T, Achour. S. (2015). ' Extraction du chrome (VI) par les microsphères fonctionnalisées à base de PEEK-WC : Aliquat-336' mémoire master en génie des procédés Université A. MIRA – BEJAIA
- [18] Kataria. S, Middha. A, Sandhu P, Ajay. B and Bhawana K, (2011) microsphere: a review Journal of research in pharmacy and chemistry (4)
- [19] Shirui.M ,Yi.SHI,(2012). 'Recent advances in polymeric microspheres for parenteral drug delivery -- part 1.
- [20] DAHMANI. K , ZADI. K,(2019)' Synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption' mémoire master en Génie des Procédés Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira.