

Ministère
del'EnseignementSupérieur et de la Recherche Scientifique Université A.M.OUL
HADJ-Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par :

Sellami saliha

Nemli meriem

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Elaboration de microsphères à base de résine époxy activée par un tensioactif ; étude et application

A exposer le : 27/06/2026

Devant le jury composé de:

ZAABAR Aida
OUDJIT FARID
Ait ALI Salima
ZIANI Salima

Pr
MCA
MCA
Pr

UAMO, Bouira
UAMO, Bouira
UAMO, Bouira
UAMO, Bouira

Présidente
Examinatrice
Encadrante
Co-Encadrant

2025/2026

Remerciements

Nous tenons avant tout à exprimer notre profonde gratitude envers le bon Dieu qui nous a dotés du courage, de la force, de la santé et de la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous adressons également nos sincères remerciements à notre promotrice, Madame Ait Ali Salima , pour son soutien indéfectible, son aide précieuse, sa patience et sa disponibilité tout au long de ce projet. Ses conseils avisés ont été essentiels à la réalisation de cette étude.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre co-encadrante, Mme ZianiSalima, pour sa disponibilité, ses conseils avisés et son accompagnement tout au long de ce travail.

Nous exprimons notre reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Un hommage respectueux est rendu aux ingénieurs du laboratoire, qui ont généreusement partagé avec nous leur expertise et encouragement tout au long de notre formation. Que ces lignes témoignent de notre profonde gratitude envers chacun d'eux,

Enfin, c'est avec une profonde reconnaissance que nous saisissons cette occasion pour remercier nos familles, toujours présentes et soutenantes à chaque étape de notre parcours. Leur appui constant a été un véritable pilier de notre réussite.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

À mes très chers parents, sources inestimables de soutien et de dévouement.

À ma mère, pilier de résilience et d'abnégation, dont les efforts incessants ont pavé mon chemin vers la réussite académique. Ses sacrifices personnels et son engagement indéfectible en tant que mère dévouée à l'avenir de ses enfants méritent toute ma reconnaissance et mon admiration.

À mon père, Ali, l'homme qui incarne pour moi le rôle de mentor et de soutien moral. Il a été et demeure mon exemple, ma source de joie et de bonheur. Son altruisme, sa compréhension et son encouragement constant ont toujours été pour moi un réconfort profond et durable.

Que Dieu leur octroie santé, prospérité et bonheur.

À mes frères, ainsi qu'à ma chère sœur, qui ont chacun contribué à mon parcours par leur affection et leur encouragement constants.

Nemli Meriem

Dédicaces

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers
À mon père, Pour ton soutien inconditionnel et ta sagesse qui ont guidé chacun
de mes pas. Tu es mon premier et éternel inspirateur. Merci d'avoir cru en moi,
même lorsque les chemins semblaient impénétrables.*

*À ma mère, Pour ton amour indéfectible et ta douceur qui ont apaisé les moments
de doute. Ta force et ta résilience sont les étoiles qui éclairent ma route. Sans toi,
ce rêve restait hors d'atteinte.*

*À mes frères et sœurs, Compagnons de chaque instant, vos rires et
encouragements ont été le vent sous mes ailes. Chacun de vous a ajouté une
couleur unique à ce voyage, rendant chaque victoire plus douce et chaque défi
plus surmontable.*

À mon cher fiancé, Hicham pour sa patience son soutien et sa confiance

*À mes chères amies, Marai, Nadjjet, Sarah, pour sa présence, son soutien et sa
confiance*

Sellami Saliha

Remerciements	
Dédicaces	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction.....	1
Références bibliographiques	3

Chapitre 1 : Fondements théoriques et concepts fondamentaux de l'élimination des colorants textiles par des microsphères à base de résine époxy

I.1. Pollution environnementale	5
I.2. Pollution par le cristal violet	5
I.3. Méthodes de traitement	5
I.3.1. Méthode d'élimination par échange d'ions.....	7
I.3.2. Nature et architecteur des résines échangeuses d'ions	8
I.3.3. Structure moléculaire et groupement fonctionnels des résines échangeuses.....	9
I.3.4. Classification des résines selon la nature des groupements fonctionnels.....	9
I.3.5. Mécanisme de l'échange ionique et électroneutralité	10
I.4. Résine époxy	10
I.4.1. Réactivité et Mécanisme de Durcissement	11
I.5. Microsphères polymériques échangeuses d'ions	12
I.5.1. Microsphères polymériques à échange ionique : une alternative aux résines classiques	12
I.5.2. Structure et fonctionnalisation des microsphères polymériques échangeuses d'ions	12
I.5.3. Méthodes de synthèse des microsphères polymériques à échange ionique.....	13
I.5.4. Classification des microsphères polymériques selon leur structure.....	14
I.5.5. Intérêts des microsphères dans l'élimination des polluants.....	14
I.6. Synthèses des travaux d'éliminations des colorants par des microsphèreséchangeuses d'ions	15

I.6.1. Elimination des colorants anioniques	15
Références Bibliographiques	17

Chapitre II :Synthèse et Caractérisation des Microsphères à Base de Résine Époxy

II.1. Propriétés physico-chimiques et rôle des réactifs	22
II.1.1. Matrice polymérique : Résine époxy et agent stabilisant	22
II.1.2. Stabilisation de l'émulsion : Sodium Dodecyl Sulfate (SDS).....	23
II.2. Protocole de préparation des phases expérimentales	23
II.2.1. Formulation de la phase organique	23
II.2.2. Élaboration de la phase aqueuse	24
II.3. Processus de synthèse et cinétique de formation des microsphères	25
II.3.1. Génération des microsphères par extrusion à la seringue	25
II.4. Procédures de récupération et de purification	25
II.4.1. Filtration et isolement.....	25
II.4.2. Élimination des impuretés et lavage final	26
II.5. Caractérisation des microsphères élaborées	26
II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	26
II.6. Application des microsphères synthétisées dans le traitement des eaux polluées	26
II.6.1. Adsorption du cristal violet par les microsphères synthétisées	27
II.7. Étude de la cinétique d'adsorption de CV sur les microsphères	29
II.8. Modélisation de l'adsorption de CV sur les microsphères par les plans d'expériences ...	30
II.8.1. Généralités sur les plans d'expériences.....	30
II.8.2. Plan composite centré.....	31

Chapitre III: Résultats et discussions

Références Bibliographiques	33
III.1. Modélisation de l'adsorption de CV sur la surface des microsphères	36
III.1.1. Modélisation par le plan composite centré.....	36

III.1.2. Optimisation de modèle et détermination de point critique	40
III.1.2.1. Etude des effets principaux et d'interaction	43
III.1.2.2. Effet de la concentration de sds	43
III.1.2.3. Effet de la concentration de colorant	43
III.1.2.4. Effet de pH.....	44
III.1.2.5. Calcul de la nouvelle réponse optimale(Yopt)	44
III.1.2.6. Interprétation des surfaces de réponse.....	42
III.2. Etude de l'influence du paramètre opératoire	44
III.2.1. Détermination de point charge nulle (<i>pHPCZ</i>)	44
III.2.2. Effet de la concentration de SDS	45
III.2.3. Effet de la concentration initiale de colorant.....	46
III.2.4. Effet de pH initial de colorant	47
III.3. Cinétique d'adsorption.....	48
III.3.1. Pseudo-premier ordre.....	48
III.3.2. Pseudo-deuxième ordre.....	49
III.3.3. Modèle Intra particulaire	51
III.4. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	52
Références bibliographiques	54
Conclusion	57
Résumé	
الملخص	
Abstract	

Liste des figures

Figure I. 1: Schéma illustratif du mécanisme d'échange d'ions entre la solution et la résine. .8	8
Figure I. 2: Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cation et d'anion. 9	9
Figure I. 3: Mécanisme de l'échange ionique et électroneutralité. 10	10
Figure I. 4: Structure chimique des constituants de la résine époxy. 11	11
Figure I. 5: Schéma simplifié du mécanisme de durcissement d'une résine époxy par un durcisseur amine.....11	11
Figure I. 6: morphologie de microsphère (100um) observé par microscopie électronique.[..12	12
Figure II. 1: Mélange des constituants de la phase organique(résine+durcisseur). 24	24
Figure II. 2: Dissolution de la tension active SDS dans la phase aqueuse. 24	24
Figure II. 3: Formation des microsphères par injection goutte à goutte à l'aide d'une seringue. 25	25
Figure II. 4: Microsphères obtenues après séchage. 26	26
Figure II. 5: Structure chimique développée en 2D et 3D du CV. 27	27
Figure II. 6: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption de CV sur les microsphères. 28	28
Figure II. 7: Courbe d'étalonnage illustrant l'absorbance en fonction des différentes concentrations de CV à $\lambda = 588 \text{ nm}$ 29	29
Figure III. 1: Diagramme de validation de modèle :(A) Réponse prédite en fonction de la réponse mesurée et (B) Résidus en fonction de la réponse prédite. 39	39
Figure III.2: Représentation 3D et 2D de l'effet des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption de CV sur la surface des microsphères	
Figure III. 3: Détermination du point de charge nulle (PH pzc).....45	45
Figure III. 4: Evaluation du rendement d'adsorption CV en fonction de la concentration de SDS. 46	46
Figure III. 5: Evaluation du rendement d'adsorption CV en fonction de la concentration de la concentration initiale de colorant. 47	47
Figure III. 6: Evaluation du rendement d'adsorption CV en fonction du pH initial de la solution. 48	48

Figure III. 7: Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-premier ordre del'adsorption du CV parles microsphères Epoxy-SDS à T = 25 °C, pH = 7,5, [R-SDS] = 0,5g/L et vagit=150 tr/min.	49
Figure III. 8: Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre del'adsorption du CV parles microsphères Epoxy-SDS à T = 25 °C, pH = 7,5, [R-SDS] = 0,5g/L et vagit=150 tr/min.	50
Figure III. 9: Etude du mécanisme de diffusion intra particulaire.....	51
Figure III. 10: Spectres FTIR de la résine époxy-SDS avant et après adoption du CV.....	52

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Comparaison de l'efficacité des méthodes de traitement des polluants	6
Tableau II. 1: Présentation des caractéristiques de la résine et durcisseurs	22
Tableau II. 2: Caractéristiques physico-chimiques de SDS	23
Tableau II. 3: Caractéristiques physico-chimiques du CV	27
Tableau II. 4: Modèles cinétiques et isothermes, équations non-linéaires et représentations graphique [.....	29
Tableau II. 5: Domaine d'étude du plan composite centré (PCC).....	32
Tableau III. 1: Plan expérimental PCC adapté : Conditions opératoires et réponses expérimentales et prédites.....	36
Tableau III. 2: Analyse ANOVA et évaluation statistique du modèle quadratique PCC appliqué.....	37
Tableau III. 3: Valeurs optimales des variables étudiées	43
Tableau III. 4: Paramètres cinétiques de l'adsorption du cristal violet sur les microsphères de résine époxy-SDS	51

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
ANOVA	Analyse de la variance
ATR	Attenuated Total Reflectance (Réflexion Totale Atténuée)
BET	Méthode de Brunauer-Emmett-Teller
CNC	Nanocristaux de Cellulose
CV	Cristal Violet (colorant)
DBO5	Demande Biochimique en Oxygène (5 jours)
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DGEBA	Diglycidyl Éther du Bisphénol A
DIN	Deutsches Institut für Normung
DL	Degré de Liberté
DVB	Divinylbenzène
ES	Écart-type
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GMA	Glycidyl Méthacrylate
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCA	Maître de Conférences classe A
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MES	Matières En Suspension
PBB	Plan de Box-Behnken
PCC	Plan Composite Centré
PFC	Plan Factoriel Complet
PFF	Plan Factoriel Fractionné
pHPCZ	pH au Point de Charge nulle
PS	Polystyrène
REA	Résines Échangeuses d'Anions
REC	Résines Échangeuses de Cations
REI	Résines Échangeuses d'Ions
RMSE	Root Mean Square Error (erreur quadratique moyenne)
SC	Somme des Carrés
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate (tensioactif)
UAMO	Université Akli Mohand Oulhadj (Bouira)
UV	Ultraviolet

Introduction

Introduction

La dégradation de la qualité des ressources en eau constitue aujourd'hui un enjeu environnemental majeur. Elle est fortement liée aux activités industrielles, qui génèrent d'importants volumes d'eaux usées chargées en polluants. Parmi ces contaminants, les colorants synthétiques occupent une place importante en raison de leur large utilisation dans plusieurs secteurs, notamment le textile, le papier, les plastiques, les cosmétiques et l'agroalimentaire. Une partie de ces colorants peut être rejetée avec les effluents industriels, entraînant leur dispersion dans les milieux aquatiques et la détérioration de la qualité de l'eau [1].

Les colorants synthétiques se distinguent par leurs structures chimiques complexes, leur forte coloration et leur grande stabilité vis-à-vis de la lumière, de la température et des agents chimiques ce qui rendent leur biodégradation naturelle difficile. Ainsi, lorsqu'ils sont rejetés dans les milieux aquatiques, ils peuvent réduire la pénétration de la lumière, perturber la photosynthèse et déséquilibrer les écosystèmes[2], même à de faibles concentrations. Par ailleurs, certains colorants présentent des risques toxiques pour les organismes vivants et la santé humaine, certains colorants pouvant provoquer des irritations, des réactions allergiques, voire des effets toxiques, mutagènes ou cancérogènes. Dans ce contexte, le cristal violet constitue un polluant particulièrement préoccupant en raison de sa stabilité, de sa persistance en solution aqueuse et de sa toxicité potentielle. Son élimination des eaux contaminées représente ainsi un enjeu important pour la protection de l'environnement et de la santé publique [3].

Face à cette problématique, plusieurs procédés de traitement ont été développés pour éliminer les colorants présents dans les effluents industriels. Parmi les techniques les plus utilisées figurent les procédés d'oxydation [4] avancée, la filtration membranaire [5], les traitements biologiques et l'adsorption[6]. Toutefois, certaines de ces méthodes présentent des limites importantes, notamment un coût de traitement élevé, une efficacité dépendante de la nature du colorant, une consommation énergétique importante ou encore la formation possible de sous-produits secondaires. Ces contraintes ont orienté les recherches vers des procédés plus simples, efficaces et économiquement accessibles [7].

Dans ce contexte, les procédés de rétention des colorants en solution aqueuse constituent une voie prometteuse pour le traitement des eaux contaminées. Ils peuvent impliquer différents mécanismes, tels que l'échange d'ions, l'extraction ou d'autres

interactions physico-chimiques. Malgré l'efficacité du charbon actif, son coût et ses limites de régénération ont encouragé le développement de nouveaux matériaux fonctionnels plus économiques et performants[1].

Parmi les matériaux émergents, les microsphères polymériques, notamment celles à base de résine époxy, présentent un intérêt particulier pour le traitement des eaux polluées. Leur morphologie sphérique, leur stabilité, leur surface fonctionnalisable et la présence de fonctions réactives favorisent l'élimination des colorants à travers différentes interactions, telles que les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène, les interactions π - π et l'échange ionique.

Ainsi, le présent travail s'inscrit dans cette perspective et porte sur la synthèse de microsphères à base de résine époxy en vue de leur application dans l'élimination du cristal violet en solution aqueuse. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer les performances de ces microsphères et de déterminer l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux par la modélisation des plans d'expériences.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres complémentaires, précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il présente la problématique de la pollution des eaux par les colorants synthétiques, en particulier le cristal violet, ainsi que des généralités sur la synthèse des microsphères et leur application dans l'élimination des colorants. Le deuxième chapitre décrit la démarche expérimentale adoptée. Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus, en analysant l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination du cristal violet. Enfin, une conclusion générale vient résumer les principaux apports de ce travail et proposer des perspectives pour de futures recherches.

Références bibliographiques

- [1] Belaid, T., Aitali, S., Benamor, M., Belhamel, K., 2009. Synthesis and Characterization of New Chelating Resin Functionalized with Pyrocatechol Violet and its Application as Extractant for Zinc (II). *Materials Science Forum* 609, 75–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.609.75>.
- [2] Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* 30, 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [3] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, 247–255. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00080-8).
- [4] Dibene, K., Yahiaoui, I., Aitali, S., Khenniche, L., Amrane, A., Aissani-Benissad, F., 2019b. Central composite design applied to paracetamol degradation by heat-activated peroxydisulfate oxidation process and its relevance as a pretreatment prior to a biological treatment. *Environmental Technology* 42, 905–913. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1649308>.
- [5] Aitali, S., Kebiche-Senhadj, O., Benamor, M., 2016. Performance of an acidic extractant (D2EHPA) incorporated in IM used for extraction and separation of Methylene Blue and Rhodamin B. *Membrane Water Treatment* 7, 521–537. <https://doi.org/10.12989/mwt.2016.7.6.521>.
- [6] Ziani, S., AitAli, S., Brahmi, A., Lakehal, Y.Z., Zaabar, A., Meski, S., Boudrahem, F., Khireddine, H., Ghernaout, D., Mukalazi, H., Belaadi, A., 2026. A sustainable bioadsorbent approach for tetracycline adsorption from aqueous solutions using calcined chicken bone waste: Optimization via response surface methodology. *Results in Engineering* 29, 109169. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2026.109169>.
- [7] Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.

Chapitre I :

**Fondements théoriques et concepts
fondamentaux de l'élimination des colorants
textiles par des microsphères à base de résine
époxy**

I.1. Pollution environnementale

La pollution environnementale correspond à l'introduction, directe ou indirecte, de substances, d'organismes ou d'énergie dans l'environnement, provoquant une altération de ses équilibres physiques, chimiques ou biologiques, avec des effets néfastes sur la santé humaine, les ressources naturelles et la biodiversité. Elle englobe différentes catégories de contaminants, notamment les polluants inorganiques tels que les métaux lourds [1], les polluants microbiologiques issus des rejets d'eaux usées, ainsi que les polluants émergents comme les résidus pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens et les micro plastiques[2]. En raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur capacité à s'accumuler dans les milieux naturels, ces substances constituent une menace croissante pour les écosystèmes aquatiques. Parmi ces différentes formes de pollution, une attention particulière est accordée aux polluant organique, principalement les colorant.

I.2. Pollution par le cristal violet

La pollution par le cristal violet est un problème environnemental lié aux rejets de laboratoires, d'industries textiles, d'encres ou de colorants, car ce composé organique colore fortement l'eau, persiste dans le milieu aquatique et peut être toxique pour les micro-organismes, les plantes et les animaux aquatiques. En réduisant la pénétration de la lumière, il perturbe aussi la photosynthèse et l'équilibre des écosystèmes. De plus, il présente des risques sanitaires, notamment en raison de son potentiel cancérogène. Concernant la norme environnementale dans les rejets, il n'existe pas de valeur limite spécifique universelle pour le violet de gentiane ; en Algérie, les rejets industriels doivent respecter les valeurs limites du décret exécutif n° 06-141, notamment pH 6,5–8,5, DCO 120 mg/L, DBO5 35 mg/L, MES 35 mg/L et, pour les substances toxiques bioaccumulables, une limite de 0,005 mg/L. [3]

I.3. Méthodes de traitement

Plusieurs méthodes de traitement sont utilisées ou étudiées pour éliminer le violet de gentiane des eaux polluées, comme l'adsorption sur charbon actif, argiles ou biochar, la photocatalyse, les procédés d'oxydation avancée, la bioremédiation par des micro-organismes, ainsi que le traitement par échangeurs d'ions. Cette dernière méthode repose sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions, naturelles ou synthétiques, capables de fixer les molécules chargées du violet de gentiane présentes dans l'eau et de les remplacer par d'autres ions moins nocifs. Elle présente l'avantage d'être sélective, efficace à faibles concentrations et réutilisable après régénération de la résine, ce qui en fait une technique intéressante pour le traitement des effluents colorés.

Tableau I. 1: Comparaison de l'efficacité des méthodes de traitement des polluants

Méthode de traitement	Principe	Efficacité pour le CV	Avantages	Limites	Références
Adsorption sur charbon actif, argiles ou biochar	Fixation du cristalviolet à la surface d'un matériau adsorbant.	Élevée, surtout avec les matériaux poreux, fonctionnalisés ou riches en charges négatives.	Méthode simple, peu coûteuse, efficace pour les colorants dissous.	Saturation de l'adsorbant ; nécessité de régénération ou d'élimination du matériau chargé.	[4]
Photocatalyse	Dégradation du colorant sous l'action de la lumière en présence d'un catalyseur, par exemple TiO_2 ou ZnO .	Élevée dans des conditions optimisées.	Dégrade la molécule du colorant au lieu de simplement la transférer vers un solide.	Dépend de l'intensité lumineuse, du pH, du temps de contact et du catalyseur.	[5]
Procédés d'oxydation avancée	Production de radicaux très réactifs, notamment $\bullet\text{OH}$, capables d'oxyder les polluants organiques.	Très élevée pour les colorants persistants.	Dégradation rapide ; possibilité de minéralisation partielle ou totale du colorant.	Coût énergétique, besoin de réactifs ou de catalyseurs, formation possible de sous-produits.	[6]
Bioremédiation par des micro-	Utilisation de bactéries,	Variable à élevée selon la	Méthode écologique,	Procédé lent, sensible au	[7]

organismes	champignons ou enzymes capables de décolorer ou dégrader le colorant.	souche microbienne et les conditions du milieu.	moins coûteuse et adaptée à certains effluents organiques.	pH, à la température, à la salinité et à la toxicité du colorant.	
Traitement par échangeurs d'ions	Fixation du violet de gentiane, colorant cationique, sur des résines ou matériaux possédant des sites échangeurs chargés négativement, comme les groupes sulfonates – SO_3^- ou carboxylates $-\text{COO}^-$.	Très élevée pour les colorants ioniques comme le violet de gentiane.	Technique très sélective, efficace même à faibles concentrations, applicable en colonne continue, régénérable, réutilisable et générant peu de boues. Elle permet une séparation plus contrôlée que plusieurs traitements chimiques classiques.	Coût initial des résines ; compétition possible avec d'autres ions ; nécessité de gérer la solution de régénération.	[8].

I.3.1. Méthode d'élimination par échange d'ions

La méthode d'élimination par échange d'ions est un procédé physico-chimique de séparation permettant de retirer des ions indésirables d'une phase liquide en les fixant sur un support solide, généralement une résine synthétique. Cette résine contient des ions mobiles capables d'être échangés avec les ions présents dans la solution. Le processus repose sur une substitution stœchiométrique et réversible : les ions polluants sont retenus par la résine, tandis

qu'une quantité équivalente de contre-ions est libérée afin de maintenir l'électroneutralité du milieu[9]. Grâce à sa sélectivité et à son efficacité, l'échange d'ions constitue une technologie de référence pour l'épuration de l'eau et la purification de solutions complexes[10]. Il est largement utilisé dans le traitement de l'eau potable, la production d'eau ultrapure, l'industrie énergétique, la microélectronique et divers procédés de séparation industrielle

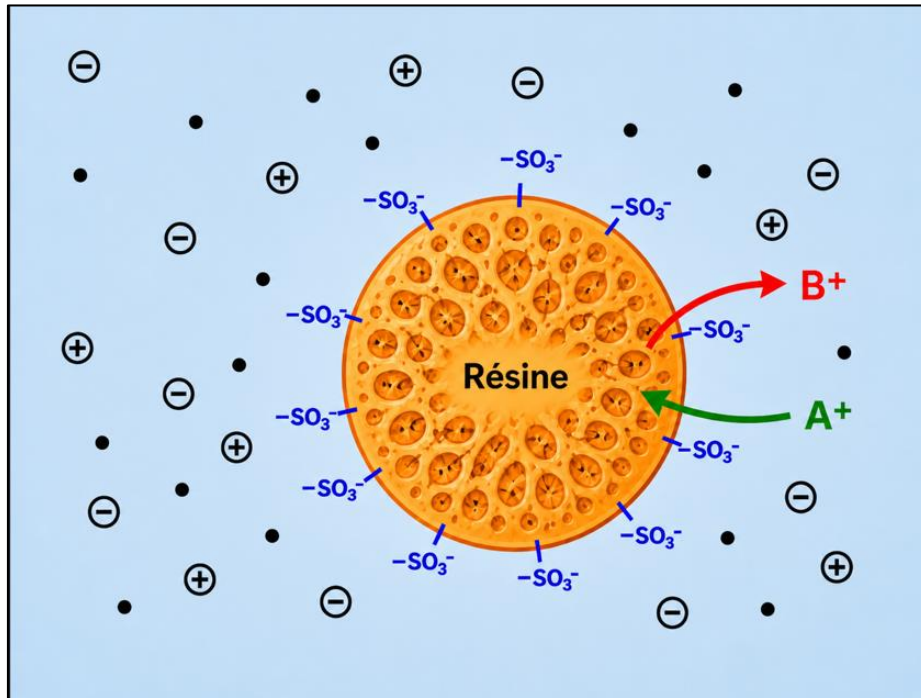


Figure I. 1: Schéma illustratif du mécanisme d'échange d'ions entre la solution et la résine.
[8]

I.3.2. Nature et architecteur des résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions (REI) se présentent généralement sous forme de billes polymériques sphériques, de diamètre moyen voisin de 0,6 mm[11]. Bien qu'elles paraissent compactes à l'échelle macroscopique, ces particules possèdent une structure poreuse tridimensionnelle permettant la pénétration de l'eau et la diffusion des ions vers les sites actifs.[12]. La phase aqueuse contenue dans les pores constitue une caractéristique essentielle de la résine ; elle est quantifiée par la rétention d'humidité, paramètre qui renseigne sur la quantité d'eau retenue dans la matrice polymérique. Cette architecture poreuse joue un rôle déterminant dans les performances d'échange, car elle conditionne l'accessibilité des ions, leur mobilité interne et la cinétique du processus. Les groupements fonctionnels fixés sur la matrice, tels que les groupements sulfonates $-SO_3^-$ dans les résines échangeuses de cations fortes, assurent la fixation électrostatique des contre-ions échangeables et confèrent à la résine sa sélectivité vis-à-vis des espèces ioniques présentes en solution[13].

I.3.3. Structure moléculaire et groupement fonctionnels des résines échangeuses

La matrice des résines échangeuses d'ions est constituée d'un réseau polymérique tridimensionnel, généralement à base de styrène-divinylbenzène. Sur ce squelette sont fixés de manière permanente des groupements ioniques fonctionnels, qui font partie intégrante de la structure chimique de la résine et ne peuvent pas être extraits[12]. Pour assurer la neutralité électrique du matériau, chaque charge fixe est compensée par un contre-ion mobile de charge opposée. Contrairement aux groupements fixes, ces contre-ions peuvent diffuser entre l'intérieur de la bille et la solution environnante, permettant ainsi le phénomène d'échange ionique[14].

I.3.4. Classification des résines selon la nature des groupements fonctionnels

Selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur la matrice polymérique, les résines échangeuses d'ions se divisent en deux grandes catégories. Les résines échangeuses de cations (REC) portent des groupements chargés négativement, généralement des groupements sulfonates SO_3^- , capables de fixer et d'échanger des cations. Dans leur forme commerciale courante, comme certaines résines de type Amberjet, elles sont souvent sous forme sodique, avec Na^+ comme contre-ion mobile. À l'inverse, les résines échangeuses d'anions (REA) possèdent des groupements chargés positivement, le plus souvent des ammoniums quaternaires $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, qui permettent l'échange d'anions[13]. Ces résines sont généralement livrées sous forme chlorure, avec Cl^- comme contre-ion mobile[15]

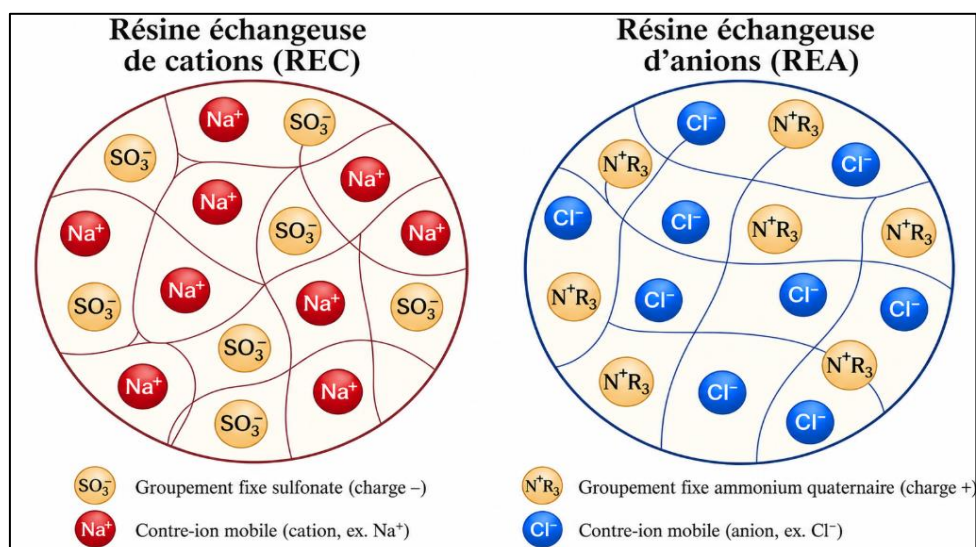


Figure I. 2: Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cation et d'anion. [16]

I.3.5. Mécanisme de l'échange ionique et électroneutralité

L'échange ionique repose sur une substitution réversible et stœchiométrique entre les ions de la solution et les contre-ions mobiles de la résine. Lorsqu'un ion pénètre dans la matrice poreuse et se fixe sur un site fonctionnel, un contre-ion de même charge est libéré vers la solution, ce qui assure le maintien de l'électroneutralité de la bille. Ainsi, une résine cationique, portant des sites fixes négatifs, échange uniquement des cations, tandis qu'une résine anionique, à sites fixes positifs, échange uniquement des anions. Selon l'objectif du traitement, ces résines peuvent être utilisées séparément ou associées en lit mixte[17].

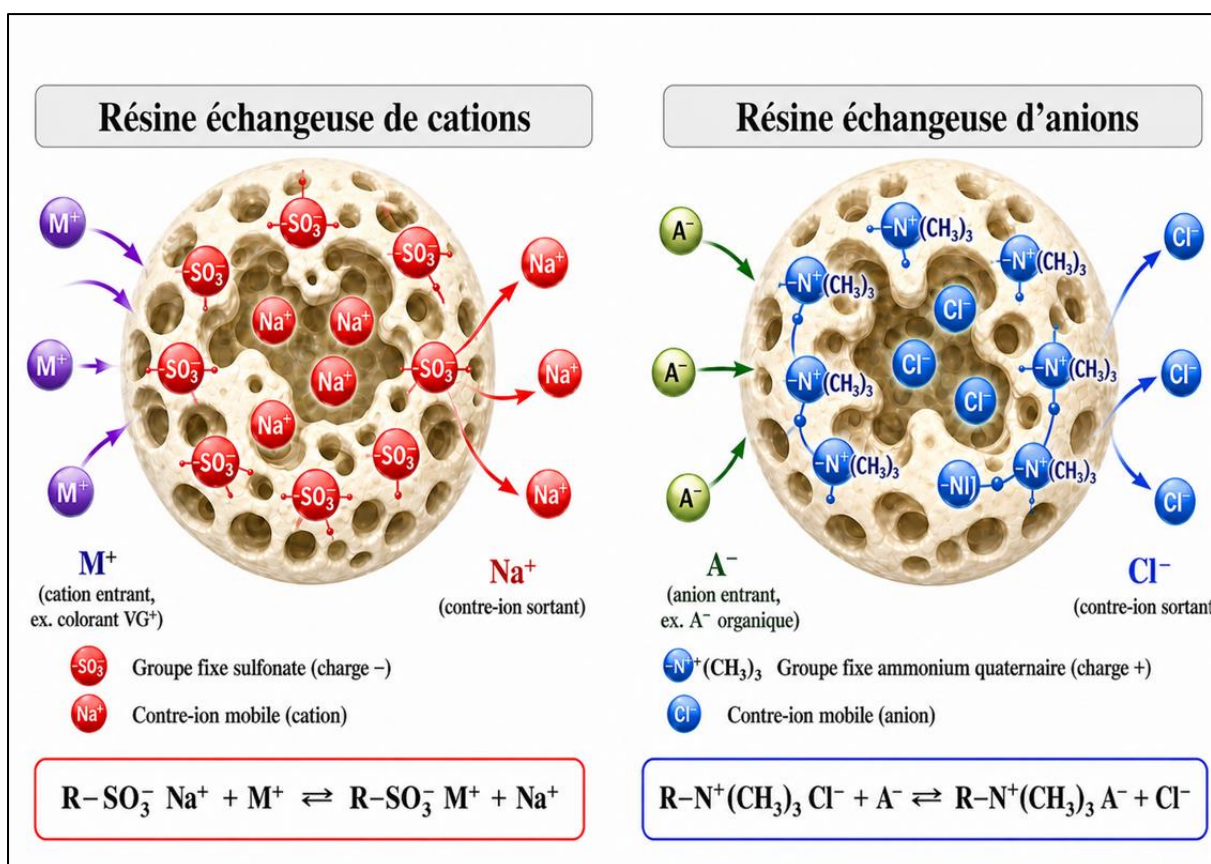


Figure I. 3: Mécanisme de l'échange ionique et électroneutralité[10].

I.4. Résine époxy

Les résines époxy sont des polymères thermodurcissables développés industriellement au XX^e siècle, notamment après les travaux sur la réaction entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine[18]. Leur essor industriel s'est surtout accéléré après la Seconde Guerre mondiale, avec la commercialisation de produits comme l'Araldite. Sur le plan chimique, elles se caractérisent par la présence de groupements époxy, ou cycles oxiranes, très réactifs en raison de leur forte tension de cycle. Les résines les plus courantes sont des éthers glycidyliques capables de réagir avec des durcisseurs, tels que les amines ou les anhydrides,

pour former un réseau tridimensionnel rigide. Cette structure réticulée confère aux résines époxy de bonnes propriétés mécaniques, adhésives et chimiques. Leur caractérisation est encadrée par des normes comme l'ISO 7142 et la DIN 16945[19]

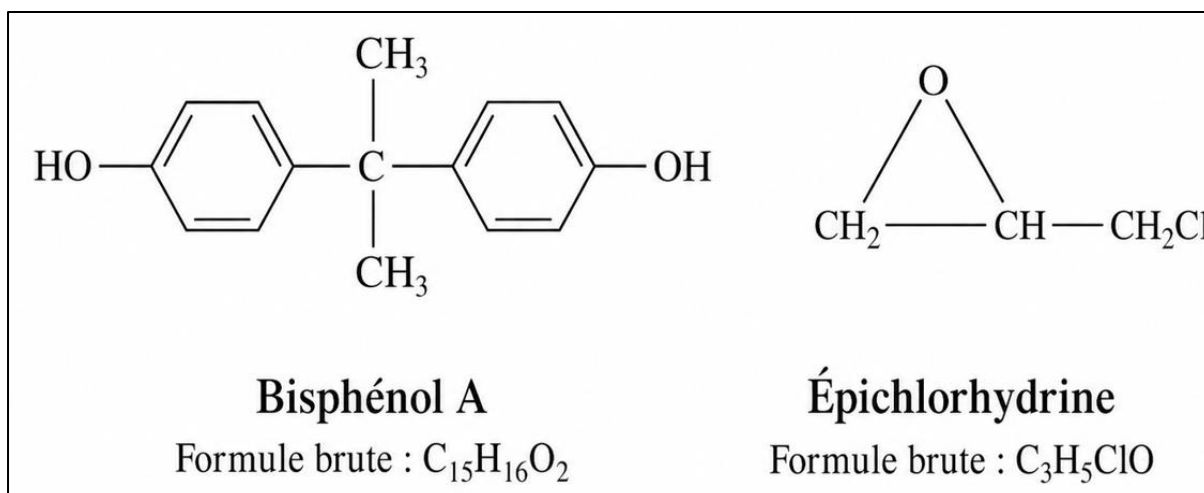


Figure I. 4: Structure chimique des constituants de la résine époxy.

I.4.1. Réactivité et Mécanisme de Durcissement

Le durcissement des résines époxy correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel thermodurcissable par ouverture du cycle oxirane sous l'action d'un durcisseur, principalement de type amine. Les amines primaires ou secondaires attaquent préférentiellement le carbone le moins encombré du cycle époxy, entraînant son ouverture et la formation de liaisons covalentes accompagnées de groupements hydroxyles[20]. Cette réaction de réticulation transforme la résine liquide en un matériau solide, dont les propriétés finales dépendent de la densité du réseau formé, notamment la résistance mécanique, thermique, chimique et l'adhérence[18].

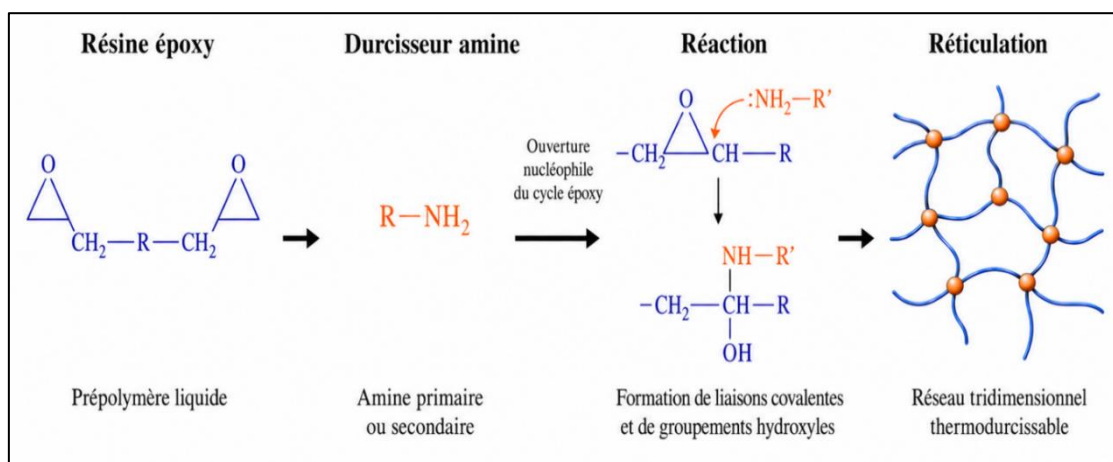


Figure I. 5: Schéma simplifié du mécanisme de durcissement d'une résine époxy par un durcisseur amine.[18]

I.5. Microsphères polymériques échangeuses d'ions

I.5.1. Microsphères polymériques à échange ionique : une alternative aux résines classiques

Les microsphères polymériques à échange ionique sont des particules sphériques fonctionnalisées par des groupements ioniques fixes, tels que $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ ou $-\text{N}^+\text{R}_3$, capables d'échanger des cations ou des anions avec le milieu environnant. Grâce à leur taille micrométrique, leur surface spécifique élevée et leurs courtes distances de diffusion, elles offrent une cinétique d'échange plus rapide que les résines classiques et une meilleure accessibilité aux sites actifs[15]. Leur structure peut être ajustée selon l'application visée, notamment par le contrôle de la taille, de la porosité, du degré de réticulation et de la nature des groupements fonctionnels. Ces caractéristiques en font des matériaux intéressants pour la séparation, la purification et le traitement des eaux contaminées, notamment vis-à-vis des ions métalliques, des molécules chargées et des colorants ioniques comme le violet de gentiane, malgré certaines limites liées au coût de synthèse, à la séparation des particules fines et à leur stabilité mécanique[21].

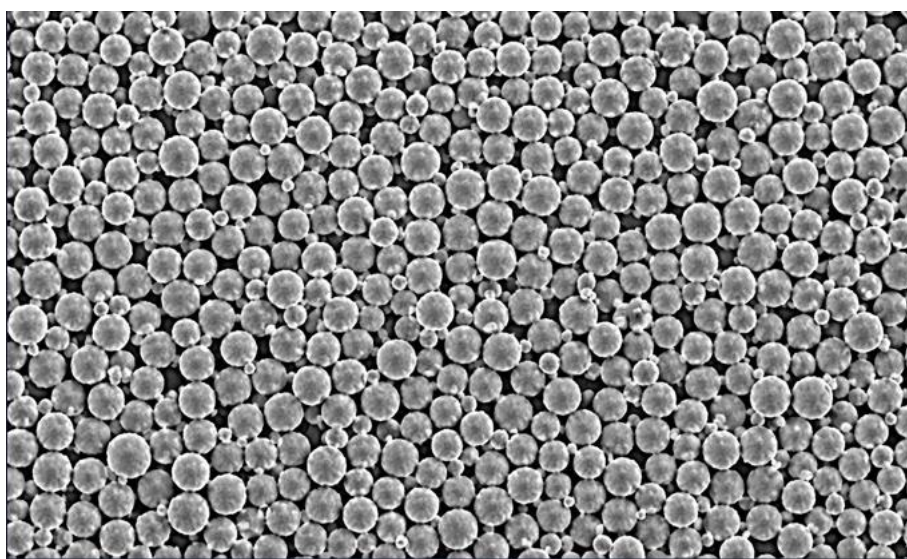


Figure I. 6: morphologie de microsphère (100um) observé par microscopie électronique.[22]

I.5.2. Structure et fonctionnalisation des microsphères polymériques échangeuses d'ions

Les microsphères polymériques à échange ionique sont formées d'une matrice réticulée, souvent à base de polystyrène, de polyacrylate ou de copolymères comme le styrène-divinylbenzène. Elles peuvent être pleines ou poreuses, avec une porosité méso- ou macroporeuse qui facilite l'accès des ions aux sites actifs. Le degré de réticulation contrôle à la fois la stabilité mécanique, le gonflement et la diffusion ionique. Leur capacité d'échange

dépend des groupements fonctionnels fixés sur la matrice : les sulfonates $-\text{SO}_3^-$ échangent les cations, les ammoniums quaternaires $-\text{N}^+\text{R}_3$ échangent les anions, tandis que les fonctions carboxyliques $-\text{COOH}$ et aminées présentent une activité dépendante du pH[13][22].

I.5.3. Méthodes de synthèse des microsphères polymériques à échange ionique

a) Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension est la méthode la plus couramment utilisée pour préparer des microsphères polymériques. Elle consiste à disperser une phase organique, contenant les monomères, l'agent réticulant et l'amorceur, sous forme de gouttelettes dans une phase aqueuse stabilisée. Après polymérisation, ces gouttelettes donnent des billes sphériques dont la taille dépend principalement de l'agitation, de la viscosité du milieu et de la nature du stabilisant [23].

b) Polymérisation par précipitation

La polymérisation par précipitation est utilisée lorsque l'on cherche à obtenir des particules de taille plus uniforme. Dans ce procédé, les monomères sont initialement solubles dans le milieu réactionnel, mais le polymère formé devient insoluble et précipite progressivement sous forme de microsphères. Cette méthode permet un meilleur contrôle de la granulométrie, mais elle est généralement moins adaptée à la production de grandes quantités[24].

c) Micro fluidique

La microfluidique est une méthode avancée permettant de produire des microsphères très régulières et fortement monodisperses. Elle repose sur la formation contrôlée de microgouttelettes dans des canaux de très faible dimension. Cette technique offre un excellent contrôle de la taille, de la forme et de la distribution des particules, mais son coût et sa productivité limitée peuvent restreindre son utilisation à l'échelle industrielle[25]. **Post-fonctionnalisation**

Après synthèse, les microsphères peuvent être activées par greffage chimique ou par imprégnation. Le greffage consiste à fixer durablement des groupements ioniques sur la matrice, tels que $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{N}^+\text{R}_3$. L'imprégnation permet d'incorporer dans les pores des agents échangeurs, comme des extractants ou des tensioactifs ioniques, afin d'améliorer la sélectivité envers certains ions, métaux ou molécules chargées(organiques).

Cette méthode est simple et modulable, mais sa stabilité dépend de la bonne rétention de l'agent actif dans la matrice[25].

I.5.4. Classification des microsphères polymériques selon leur structure

Selon leur architecture interne, les microsphères polymériques peuvent être classées en trois catégories principales :

- a) **Les microsphères pleines** possèdent une structure compacte, offrant une bonne stabilité mécanique mais une faible accessibilité interne aux solutés[26].
- b) **Les microsphères poreuses** se caractérisent par un réseau de pores qui augmente la surface spécifique et facilite la diffusion des molécules ou des ions ; elles présentent ainsi une bonne capacité d'adsorption et sont largement utilisées en dépollution, notamment pour la rétention des colorants et des métaux lourds, ainsi qu'en libération contrôlée de médicament[27].
- c) **les microsphères creuses** sont constituées d'une enveloppe polymérique entourant une cavité interne, ce qui les rend particulièrement adaptées à l'encapsulation et au transport de substances actives. Cette classification montre que la structure interne des microsphères influence directement leurs propriétés d'adsorption, de diffusion et leurs domaines d'application[26].

I.5.5. Intérêts des microsphères dans l'élimination des polluants

Les microsphères polymériques sont largement étudiées pour le traitement des eaux contaminées grâce à leur structure poreuse et leur grande surface spécifique, qui favorisent l'adsorption des métaux lourds, des colorants et des composés organiques[28]. Leur surface peut être fonctionnalisée par différents groupements chimiques afin d'améliorer la sélectivité envers des polluants ciblés. L'incorporation de particules telles que Fe_3O_4 ou SiO_2 peut renforcer leur capacité d'adsorption, améliorer leur stabilité et faciliter leur séparation, notamment par champ magnétique dans le cas des microsphères magnétiques. Ces matériaux peuvent également être régénérés et réutilisés sur plusieurs cycles, ce qui réduit les coûts de traitement. Grâce à leur stabilité chimique et thermique, en particulier lorsqu'ils sont réticulés ou composites, ils peuvent aussi servir de supports catalytiques pour la dégradation de polluants organiques persistants[29]

I.6. Synthèses des travaux d'éliminations des colorants par des microsphères échangeuses d'ions

L'application de matériaux polymères sous forme de microsphères dans le traitement des effluents textiles suscite un intérêt croissant, en particulier pour l'élimination des colorants, dont la présence constitue une source importante de pollution des eaux. Grâce à leur porosité élevée, leur surface spécifique développée et de la possibilité de modifier chimiquement leur structure, ces microsphères offrent de bonnes capacités d'adsorption et agissent efficacement comme des résines échangeuses d'ions. Dans la littérature, ce qui favorise les interactions avec les espèces chargées présentes dans les solutions aqueuses. Ainsi, l'efficacité de ces matériaux est généralement étudiée selon la nature ionique du colorant ciblé, en distinguant les colorants anioniques des colorants cationiques. Cette distinction permet de mieux comprendre les mécanismes d'élimination et d'adapter les conditions de traitement en fonction du polluant étudié[30].

I.6.1. Elimination des colorants anioniques

Les colorants anioniques, notamment acides et réactifs, portent en solution aqueuse des groupements négatifs tels que les sulfonates (SO_3^-) ou les carboxylates (COO^-). Leur élimination par échange d'ions repose sur l'utilisation de microsphères à surface positive, fonctionnalisées par des amines protonées ou des groupements ammonium quaternaires.

ont étudié l'utilisation de microsphères composites à base de polymères fonctionnalisés par des groupements aminés pour l'élimination du rouge réactif en solution aqueuse. Leur étude montre que l'adsorption du colorant repose principalement sur des interactions électrostatiques, associées à un mécanisme d'échange d'ions entre les anions du colorant et les contre-ions présents dans la matrice polymère. Les auteurs ont également souligné l'influence déterminante du pH sur l'efficacité du procédé, la meilleure performance étant obtenue en milieu acide, à pH 3, avec une capacité maximale d'adsorption de 312,5 mg/g[31].

Dans cette même perspective, ont synthétisé des microsphères de résine organique modifiées pour l'élimination du Rouge Congo. Leur étude cinétique a montré que l'échange d'ions atteint un équilibre très rapidement, avec plus de 90 % de rétention en seulement 45 minutes. Ces résultats mettent en évidence l'excellente accessibilité des sites d'échange ionique dans la structure sphérique, confirmant que la fonctionnalisation par des groupes aminés améliore significativement l'interaction avec les anions du colorant et renforce l'efficacité globale de l'adsorption[32].

Les microsphères polymériques quaternisées, étudiées par pour adsorber le colorant anionique Acid Blue 25, montrent une forte attraction électrostatique à $\text{pH} \approx 2$ grâce à la protonation des amines. L'adsorption suit un modèle de Freundlich avec diffusion intraparticulaire comme étape limitante; l'équilibre est atteint en ~ 270 min et la capacité maximale est de $\approx 39,5$ mg/g. Le processus est spontané et endothermique, les liaisons adsorbant/adsorbat sont confirmées par FT-IR et les tests de toxicité sur *Daphnia similis* révèlent une mortalité réduite à ≈ 10 % après traitement [33].

À l'inverse, les colorants cationiques, ou basiques, tels que le Bleu de Méthylène, se dissocient en solution pour générer des chromophores chargés positivement. Leur adsorption nécessite l'utilisation de microsphères échangeuses de cations, fonctionnalisées par des groupements acides, notamment carboxyliques (COO^-) ou sulfoniques (SO_3^-), afin de favoriser l'interaction électrostatique et l'efficacité de capture.

Dans la continuité des études précédentes sur les colorants cationiques, Wang et al. (2019) ont développé des microsphères hydrogels composites pour l'adsorption du bleu de méthylène. Leurs travaux ont montré que le mécanisme d'adsorption repose principalement sur des interactions électrostatiques, favorisées en milieu neutre ou alcalin. La capacité maximale d'adsorption, déterminée selon le modèle de Langmuir, a atteint 371,2 mg/g [34].

Ont synthétisé des microsphères composites en dispersant des nanocristaux de cellulose (CNC) dans l'eau avec l'acrylamide, un agent réticulant et un photoinitiateur. Les billes obtenues sont lavées, réticulées au glutaraldéhyde et soumises à une hydrolyse alcaline partielle (≈ 30 %) pour transformer une partie des amides en carboxylates, conférant une charge négative. La taille des microsphères est ajustée par la vitesse d'agitation et le tamisage. Ces microsphères montrent une adsorption du bleu de méthylène dominée par l'attraction électrostatique en milieu neutre ou basique et affichent une capacité maximale de 490,12 mg/g à 303 K (354,61 mg/g à 333 K) selon le modèle de Langmuir. [35]

Dans le même contexte, ont évalué des microsphères hydrogel composites magnétiques à base de polymères naturels, riches en fonctions carboxylate ($-\text{COO}^-$), pour l'adsorption du vert de malachite, un colorant cationique hautement toxique. Les résultats ont montré qu'à pH 7, la déprotonation des groupements acides de la matrice favorise les interactions électrostatiques avec les molécules du colorant, permettant d'atteindre une capacité maximale d'adsorption (q_{max}) de 285,5 mg/g [36].

Références Bibliographiques

- [1] Saravanan, P., Saravanan, V., Rajeshkannan, R., Arnica, G., Rajasimman, M., Baskar, G., Pugazhendhi, A., 2024. Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment. *Environmental Research* 258, 119440. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119440>.
- [2] Mofijur, M., Hasan, M.M., Ahmed, S.F., Djavanroodi, F., Fattah, I.M.R., Silitonga, A.S., Kalam, M.A., Zhou, J.L., Khan, T.M.Y., 2023. Advances in identifying and managing emerging contaminants in aquatic ecosystems: Analytical approaches, toxicity assessment, transformation pathways, environmental fate, and remediation strategies. *Environmental Pollution* 341, 122889. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122889>
- [3] Scherberger, R.R., Kaess, H., Brückner, S., 1975. Studies on the action of an anticholinergic agent in combination with a tranquilizer on gastric juice secretion in man]. *Arzneimittelforschung* 25, 1460–1463.
- [4] Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S.K., Gupta, A.K., 2021. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Materials Advances* 2,
- [5] Ammouchi, N., Zaiter, A., Djermoune, A., Bouzenad, N., Hamrouche, N., Abdenouni, A., Belhocine, Y., Sbei, N., Rahali, S., Taha, T. H., Boufahja, F., Elfalleh, W., Garzoli, S., Bendif, H., & Ali, D. S. B. (2026). Enhanced environmental remediation through hybrid adsorption-photocatalysis using ZnO/TiO₂-CaAlg composite catalysts. *RSC Advances*, 16(9), 8226–8242. <https://doi.org/10.1039/d5ra09465h>
- [6] Manna, M., Sen, S., 2022. Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* 30, 25477–25505. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19435-0>.
- [7] Roy, D.C., Biswas, S.K., Saha, A.K., Sikdar, B., Rahman, M., Roy, A.K., Prodhan, Z.H., Tang, S.-S., 2018. Biodegradation of Crystal Violet dye by bacteria isolated from textile industry effluents. *PeerJ* 6, e5015. <https://doi.org/10.7717/peerj.5015>
- [8] Bayramoglu, G., Altintas, B., Arica, M.Y., 2009. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal* 152, 339–346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.051>.

- [9]Ali, A., Sadia, M., Azeem, M., Ahmad, M.Z., Umar, M., Ul Abbas, Z., 2023. Ion Exchange Resins and their Applications in Water Treatment and Pollutants Removal from Environment: A Review. *Future Biotechnology* 3, 12–19. <https://doi.org/10.54393/fbt.v3i03.51>.
- [10]Gokturk, P.A., Sujanani, R., Qian, J., Wang, Y., Katz, L.E., Freeman, B.D., Crumlin, E.J., 2022. The Donnan potential revealed. *Nature Communications* 13, 5880. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33592-3>
- [11]Hart, M., Fuller, G., Brown, D.R., Dale, J.A., Plant, S., 2002. Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins: acidities and catalytic activities in aqueous reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182-183, 439–445. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00471-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00471-X).
- [12]Pérez-Maciá, M.A., Curcó, D., Bringué, R., Iborra, M., Alemán, C., 2015. Atomistic simulations of the structure of highly crosslinked sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion exchange resins. *Soft Matter* 11, 2251–2267. <https://doi.org/10.1039/C4SM02417F>.
- [13]Dalla Valle, C., Zecca, M., Rastrelli, F., Tubaro, C., Centomo, P., 2020. Effect of the Sulfonation on the Swollen State Morphology of Styrenic Cross-Linked Polymers. *Polymers* 12, 600. <https://doi.org/10.3390/polym12030600>.
- [14]Akkaramongkolporn, P., Ngawhirunpat, T., Opanasopit, P., 2009. Preparation and Evaluation of Differently Sulfonated Styrene–Divinylbenzene Cross-linked Copolymer Cationic Exchange Resins as Novel Carriers for Drug Delivery. *AAPS PharmSciTech* 10, 641–648. <https://doi.org/10.1208/s12249-009-9259-5>
- [15]Ozer, O., Ince, A., Karagoz, B., Bicak, N., 2013. Crosslinked PS-DVB microspheres with sulfonated polystyrene brushes as new generation of ion exchange resins. *Desalination* 309, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.024>.
- [16] Yamanaka, K., 2015. Ion-Exchange Resins. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1019–1026. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2_131.
- [17]Luo, T., Abdu, S., Wessling, M., 2018. Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of Membrane Science* 555, 429–454. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.051>.
- [18]Jin, F.-L., Li, X., Park, S.-J., 2015. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.

- [19]Berkmen, Y.M., Lande, A., 1975. Chest roentgenography as a window to the diagnosis of Takayasu's arteritis. *American Journal of Roentgenology* 125, 842–846. <https://doi.org/10.2214/ajr.125.4.842>.
- [20]He, Z., Lv, W., Gao, G., Yin, Q., 2022. Investigation of the chemical changes and mechanism of the epoxy-amine system by in situ infrared spectroscopy and two-dimensional correlation analysis. *Polymer Journal* 54, 1445–1452. <https://doi.org/10.1038/s41428-022-00697-x>.
- [21]Yuan, W., Cai, Y., Chen, Y., Hong, X., Liu, Z., 2013. Porous microsphere and its applications. *International Journal of Nanomedicine* 8, 1111. <https://doi.org/10.2147/ijn.s41271>
- [22]Yu, B., Xu, T., Cong, H., Peng, Q., Usman, M., 2017. Preparation of Porous Poly(Styrene-Divinylbenzene) Microspheres and Their Modification with Diazoresin for Mix-Mode HPLC Separations. *Materials* 10, 440. <https://doi.org/10.3390/ma10040440>.
- [23]Chaudhary, V., Sharma, S., 2019. Effect of various synthesis parameters on styrene–divinylbenzene copolymer properties. *Journal of Porous Materials* 26, 1559–1571. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00753-7>.
- [24]Li, W.-H., Stöver, H.D.H., 2000. Monodisperse Cross-Linked Core–Shell Polymer Microspheres by Precipitation Polymerization. *Macromolecules* 33, 4354–4360. <https://doi.org/10.1021/ma9920691>.
- [25]Kim, D.-Y., Jin, S.H., Jeong, S.-G., Lee, B., Kang, K.-K., Lee, C.-S., 2018. Microfluidic preparation of monodisperse polymeric microspheres coated with silica nanoparticles. *Scientific Reports* 8, 8525. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26829-z>.
- [26]Hossain, K.M.Z., Patel, U., Ahmed, I., 2015. Development of microspheres for biomedical applications: a review. *Progress in Biomaterials* 4, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s40204-014-0033-8>.
- [27]Cai, Y., Chen, Y., Hong, X., Liu, Z., Yuan, W., 2013. Porous microsphere and its applications. *International Journal of Nanomedicine* 8, 1111–1120. <https://doi.org/10.2147/IJN.S41271>.
- [28]Lee, J., Patel, R., 2022. Wastewater Treatment by Polymeric Microspheres: A Review. *Polymers* 14, 1890. <https://doi.org/10.3390/polym14091890>.

- [29]Chen, L.-H., Ban, C., Helal, M.H., El-Bahy, S.M., Zeinhom, M., Song, S., Zhao, Y.-G., Lu, Y., 2024. Preparation and modification of polymer microspheres, application in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 366, 121807. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121807>
- [30]Sun, W., Zhou, S., Sun, Y., Xu, Y., Zheng, H., 2021. W-Ag-Ti@ γ -Al₂O₃ particle electrodes for enhanced electrocatalyticpretreatment of coal chemical wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 104681. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104681>.
- [31] Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 252, 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- [32] Li, S., Wang, X., Liu, Y., 2021. Synthesis of functionalized organic resin microspheres for efficient ion-exchange adsorption of congo Red from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104681>.
- [33]Wawrzekiewicz, M., Podkościelna, B., Podkościelny, P., 2020. Application of Functionalized DVB-co-GMA Polymeric Microspheres in the Enhanced Sorption Process of Hazardous Dyes from Dyeing Baths. *Molecules* 25, 5247. <https://doi.org/10.3390/molecules25225247>
- [34]Wang, W., Wang, A., 2019. Synthesis of core-shell alginate-based hydrogel microspheres for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 103395. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103395>.
- [35]Deng, Y., Li, Z., Wang, R., Shi, Y., 2025. Cellulose nanocrystal and polymer composite microspheres for methylene blue adsorption. *Polymers* 17, 1205. <https://doi.org/10.3390/polym17091205>
- [36]Hosseinzadeh, H., Ramin, S., 2017. Fabrication of starch-graft-poly(acrylamide)/graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposite hydrogel adsorbent for removal of malachite green dye from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules* 106, 101–115. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.182>

Chapitre II :
Synthèse et Caractérisation des Microsphères à
Base de Résine Époxy

II.1. Propriétés physico-chimiques et rôle des réactifs

La synthèse de microsphères polymériques repose sur une compréhension rigoureuse des interactions chimiques entre les oligomères réactifs et les agents stabilisants au sein d'un système biphasique[1].

II.1.1. Matrice polymérique : Résine époxy et agent stabilisant

La phase structurante de la matrice comprend une résine époxy, choisie pour sa solidité intrinsèque et sa résistance chimique[5]. Cette résine qui se présente initialement sous forme de monomère ou d'oligomère liquide, transitionne vers un état solide thermodurcissable lorsqu'elle est mise en contact avec un agent durcisseur(stabilisant)[16]. Ce dernier agit en tant qu'agent de réticulation, induisant une dynamique de polymérisation par la formation de liaisons covalentes tridimensionnelles entre les chaînes polymériques[1]. La sélection et la quantité exacte de cet agent influencent les caractéristiques finales de la matrice, y compris sa stabilité thermique, sa résistance mécanique et ses propriétés hygroscopiques[2]. Afin de mieux cerner les propriétés des matériaux employés dans cette étude, les principales caractéristiques physico-chimiques de la résine ainsi que du durcisseur sont exposées dans le Tableau II.1.

Tableau II. 1: Présentation des caractéristiques de la résine et durcisseurs [2]

Propriété	Résine époxy	Durcisseur
Nature chimique	Prépolymère époxy de type DGEBA, issu du bisphénol A et de l'épichlorhydrine	Composé aminé réactif
Fonction chimique principale	Groupes époxy/oxirane	Groupes amines : $-NH_2$ / $-NH-$
Famille chimique	Résine thermodurcissable réticulable	Agent de durcissement
Viscosité	2000 mPa·s	800 mPa·s
Densité	1,5	1,01
Aspect	Liquide visqueux	Liquide
Couleur	Jaune clair	Transparent
Solvant	Sans solvant	Sans solvant

II.1.2. Stabilisation de l'émulsion : Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

Le tensioactif anionique Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) joue un rôle crucial dans la morphologie du produit fini[1]. Agissant en tant qu'agent amphiphile, sa fonction consiste à diminuer la tension interfaciale entre la phase organique et la phase aqueuse[6]. Cette mesure stabilise la dispersion en évitant les processus de fusion prématurée des gouttelettes, et assure ainsi la singularité et la forme sphérique des particules pendant le processus de polymérisation[3]. Les caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau suivant :

Tableau II. 2: Caractéristiques physico-chimiques de SDS [4]

Caractéristique	Détail / valeur
Nom du produit	Dodécylsulfate de sodium (SDS)
Fournisseur	Sigma-Aldrich
Formule brute	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Masse molaire	288,38 g/mol
Pureté	92,5–100,5 %
Code produit	101732445
Point de fusion	204–207 °C
Point d'ébullition	170 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau
Ph	7,5–10,5 à 20 °C
Pictogrammes de danger	Inflammable ; corrosif

II.2. Protocole de préparation des phases expérimentales

Le contrôle des paramètres opératoires lors de la préparation des phases est un pré requis indispensable pour assurer l'homogénéité structurelle des microsphères.

II.2.1. Formulation de la phase organique

La phase organique est élaborée par le mélange de 10 g de la résine époxy et de 3 g de durcisseur(stabilisant)(Figure II.1). L'homogénéisation est réalisée par agitation magnétique pendant 5 minutes, sans activation de la fonction chauffante afin d'éviter une accélération non contrôlée de la cinétique de réticulation. À la suite de ce mélange, une phase de dégazage de 3 minutes. Cette étape est cruciale : la viscosité élevée du mélange tend à emprisonner des microbulles d'air dont l'élimination est impérative pour garantir l'intégrité structurelle et l'absence de porosités internes au sein des microsphères..

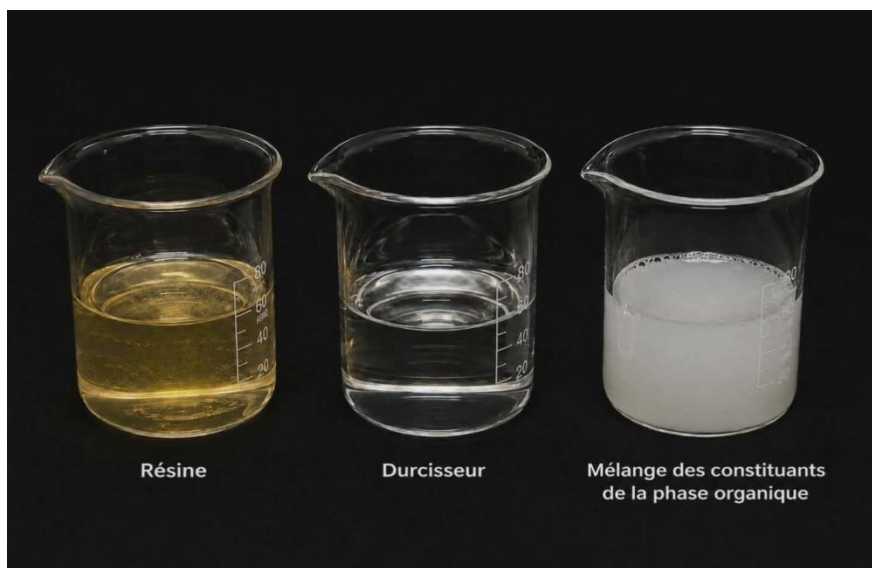


Figure II. 1: Mélange des constituants de la phase organique(résine+durcisseur).

II.2.2. Élaboration de la phase aqueuse

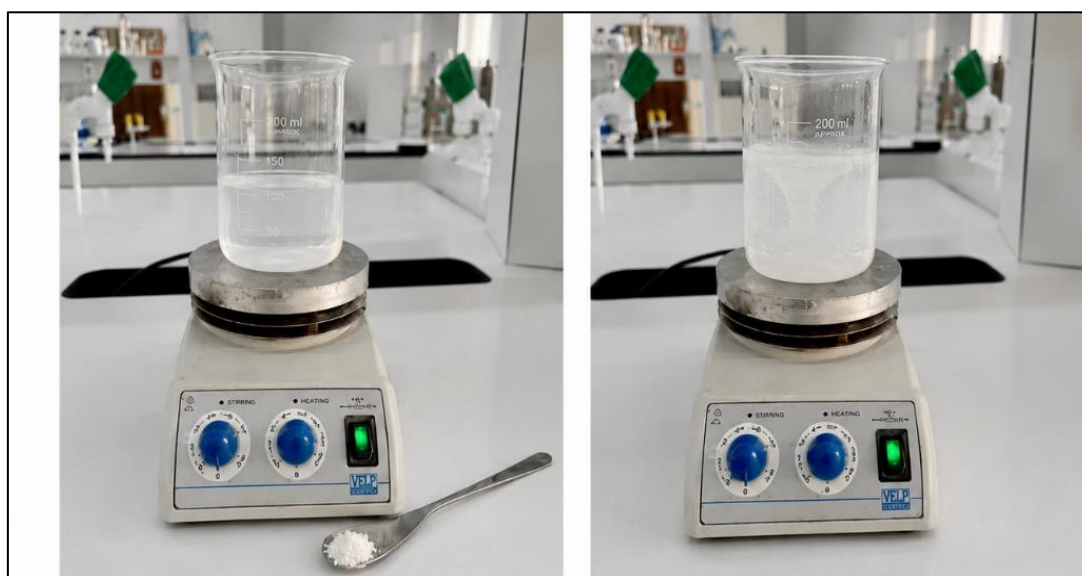


Figure II. 2: Dissolution de la tension active SDS dans la phase aqueuse.

La phase aqueuse consiste en une solution de 2 g de SDS dissous dans 100 mL d'eau froide(Figure II.2). L'utilisation d'un solvant à basse température est fondamentale pour modérer l'activité cinétique du tensioactif et stabiliser efficacement l'émulsion. Le protocole prévoit un cycle d'agitation de 20 minutes pour assurer une solubilisation totale, suivi d'une période de repos statique de 25 minutes. Ce temps de latence permet d'atteindre un équilibre thermodynamique avant l'introduction de la phase réactive.

II.3. Processus de synthèse et cinétique de formation des microsphères

La morphologie des microsphères s'opère par une méthode de transfert contrôlé, exploitant les propriétés d'interface entre les deux phases.

II.3.1. Génération des microsphères par extrusion à la seringue

La phase organique dégazée (solution précurseur) est transférée dans une seringue pour son extrusion goutte à goutte, permettant ainsi l'obtention de particules sphériques dans la phase aqueuse (Figure II.3). La formation de chaque goutte à l'extrémité de l'aiguille est régie par l'équilibre entre la gravité et la tension interfaciale. Il est impératif de maintenir un intervalle spatial et temporel régulier entre chaque dépôt afin de prévenir toute aggrégation avant que la couche superficielle des sphères ne commence sa gélification.



Figure II. 3: Formation des microsphères par injection goutte à goutte à l'aide d'une seringue.

II.4. Procédures de récupération et de purification

La phase finale du protocole d'élaboration des microsphères vise à les isoler et à éliminer tout résidu chimique susceptible d'interférer avec les analyses ultérieures.

II.4.1. Filtration et isolement

Les microsphères sont séparées de la phase aqueuse par un processus de filtration. Pour cela, un dispositif de filtration simple est préparé, consistant en un béccher contenant un papier filtre approprié. Le mélange obtenu est versé dans le papier filtre. Au cours de cette opération, tandis que la phase aqueuse s'écoule et se collecte dans béccher



Figure II. 4: Microsphères obtenues après séchage.

II.4.2. Élimination des impuretés et lavage final

Afin d'atteindre un degré de pureté important, les microsphères subissent un lavage rigoureux à l'eau distillée. Ce processus de rinçage est destiné à éliminer les traces résiduelles du SDS ainsi que les monomères n'ayant pas réagi. L'usage d'eau distillée prévient toute contamination ionique.

II.5. Caractérisation des microsphères élaborées

II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse qualitative très utilisée en chimie organique dans le but d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée. Elle permet également d'identifier précisément les groupements fonctionnels de surface du matériau brut et de suivre leurs modifications ou déplacements après interaction avec une molécule cible [8]. Dans cette étude, les échantillons solides sous forme de sphères ont été analysés en mode ATR (Attenuated Total Reflectance), sans préparation particulière, à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Shimadzu IR Affinity-1 équipé d'un accessoire ATR et piloté par microordinateur.

II.6. Application des microsphères synthétisées dans le traitement des eaux polluées

L'utilisation des microsphères dans le traitement des eaux polluées offre plusieurs avantages pratiques. Leur forme régulière facilite leur séparation après traitement, notamment par filtration et décantation [9-11]. De plus, leur taille contrôlée limite les pertes de matière et améliore la manipulation par rapport aux adsorbants sous forme de poudres fines. Ces

caractéristiques rendent les microsphères intéressantes pour une application dans des systèmes discontinus ou continus de traitement des effluents [10-11].

II.6.1. Adsorption du cristal violet par les microsphères synthétisées

Les microsphères synthétisées ont été utilisées pour l'élimination du cristal violet (CV) en tant que polluant. Le cristal violet, également connu sous les noms de violet de gentiane ou Basic Violet 3, est un colorant cationique appartenant à la famille des triphénylméthanés (Figure II.5). Largement utilisé dans différents secteurs industriels, il représente une source importante de pollution en raison de son fort pouvoir colorant, de sa grande stabilité chimique et de sa faible biodégradabilité [9-11]. Les principales propriétés physico-chimiques de ce colorant sont présentées dans le Tableau II.1.

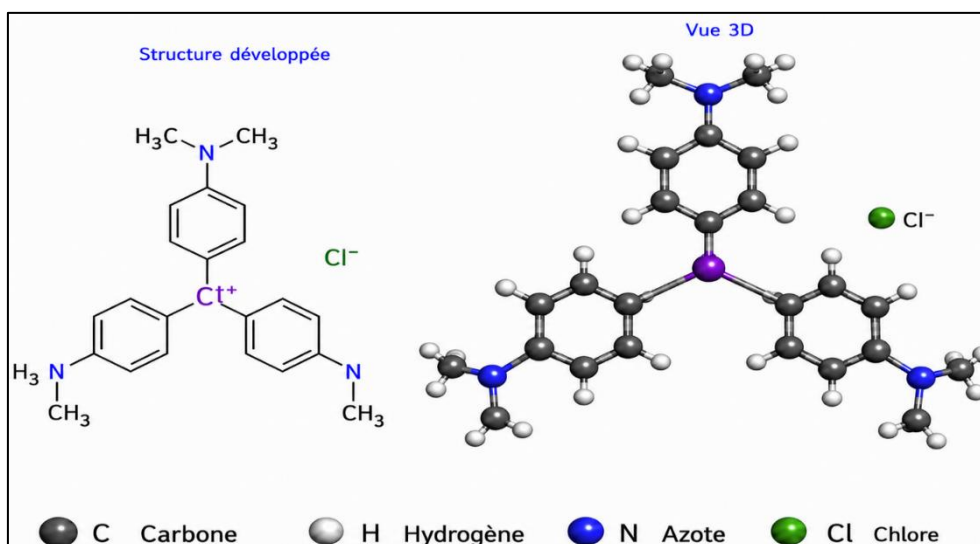


Figure II. 5: Structure chimique développée en 2D et 3D du CV.

L'évaluation de l'efficacité des microsphères synthétisées vis-à-vis du cristal violet (CV) a été réalisée à travers le suivi du rendement d'élimination et de la capacité d'adsorption. Cette étude a également permis d'analyser l'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la dose d'adsorbant et le temps de contact [9-11].

Tableau II. 3: Caractéristiques physico-chimiques du CV [9-11]

Propriété	Donnée
Nom IUPAC	N-[4-[bis[4-(diméthylamino)phényl]méthylène]-2,5-cyclohexadién-1-ylidène]-N-méthylméthanaminium chlorure
Famille chimique	Colorant triphénylméthane

Nature ionique	Colorant cationique
Formule chimique	$C_{12}H_{30}ClN_3$
Masse molaire	407,98 g/mol
Couleur en solution aqueuse	Violet / bleu-violet
λ_{max} (nm)	Entre 589–594 nm en solution aqueuse

Les essais d'adsorption ont été conduits en mode batch, dans des béchers contenant un volume déterminé de solution de CV et une masse connue de microsphères. Les mélanges ont été soumis à une agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique, afin d'assurer un contact homogène entre l'adsorbant et la solution colorée, pendant une durée maximale de 24 heures (Figure II.6)[10].



Figure II. 6: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption de CV sur les microsphères.

À des intervalles de temps définis, des prélèvements ont été effectués afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle du colorant en solution. Les échantillons prélevés ont été analysés par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un appareil Shimadzu UV-1280, à la longueur d'onde maximale du cristal violet $\lambda_{max} = 588$ nm. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à partir des absorbances mesurées, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage préalablement établie (Figure II.7). Ces valeurs ont ensuite permis de calculer la quantité de colorant adsorbée par les microsphères ainsi que le rendement d'élimination du CV[9-11].

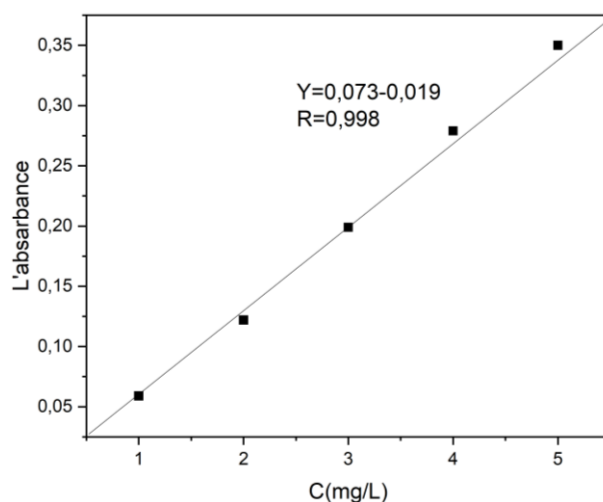


Figure II. 7: Courbe d'étalonnage illustrant l'absorbance en fonction des différentes concentrations de CV à $\lambda = 588$ nm.

II.7. Étude de la cinétique d'adsorption de CV sur les microsphères

La cinétique est très importante pour étudier la vitesse de fixation du polluant sur la surface de l'adsorbant au cours du temps. Elle fournit ainsi des informations importantes sur la rapidité d'adsorption, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et les conditions opératoires favorables à la conception et à l'optimisation du procédé[4-6].

Dans cette étude les données expérimentales ont été exploitées à l'aide de trois modèles cinétiques couramment utilisés : Modèle de pseudo-premier ordre, qui permet de décrire une adsorption généralement contrôlée par la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre et celle obtenue à un temps donné [13].

Modèle de pseudo-deuxième ordre, souvent associé à une adsorption impliquant des interactions plus fortes entre le polluant et les sites actifs de l'adsorbant ;

Modèle de diffusion intra-particulaire, qui permet d'évaluer la contribution de la diffusion du colorant à l'intérieur des pores de l'adsorbant dans le contrôle de la vitesse globale du processus.

Tableau II. 4: Modèles cinétiques et isothermes, équations non-linéaires et représentations graphique [12-14]

Etude	Modèle	Equation mathématique	Paramètres des équations
Cinétique	Pseudo premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = K_1 * (q_e - q_t)$ Eq.II.1	q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) q_t : capacité

			adsorbée au temps t (mg/g) ; k_1 : constante cinétique du premier ordre (min^{-1}) ; t : temps (min).
	Pseudo deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ Eq.II.2	k_2 : constante cinétique du deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;
	Diffusion intra particulaire	$q_t = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$ Eq.II.3	K_{id} : constante de diffusion intra particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite

La quantité adsorbée(q_t) à un temps t donné et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) sont calculées en utilisant l'équation suivante [12-14] :

$$q_{t(e)} = (C_0 - C_{t(e)}) \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq. II.4}$$

Où :

$q_{t(e)}$: Capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre (mg/g) ;

C_0, C_t : Concentration initiale et résiduelle de la solution du cristal violet (mg/L) ;

V : volume de la solution à traiter (L) ;

m : masse de cristal violet (mg) ;

II.8. Modélisation de l'adsorption de CV sur les microsphères par les plans d'expériences

II.8.1. Généralités sur les plans d'expériences

Les plans d'expérience constituent une approche méthodologique permettant de planifier, réaliser et analyser des expériences de manière efficace. Ils sont utilisés pour modéliser des phénomènes complexes en étudiant simultanément plusieurs variables et leurs interactions, ce qui permet une meilleure compréhension des systèmes étudiés. Il existe

plusieurs types de plans d'expériences, nous citons à titre d'exemple ceux qui sont très utilisés[15] :

- Le plan factoriel complet (PFC) ;
- Le plan factoriel fractionné (PFF);
- Le plan composite centré (PCC);
- Le plan de box-behnken (PBB) ;
- Le plan de mélange (PM).

II.8.2. Plan composite centré

Le plan composite centré (PCC) adapté pour l'étude de l'adsorption de CV sur les microsphères synthétisées s'est basé sur trois facteurs à savoir : la concentration du tensif SDS, la concentration de CV et le pH de la solution de CV. Il a été élaboré à partir des huit essais du plan factoriel complet (2^k), six essais au centre du domaine d'études des paramètres étudiés et six essais en étoile ($2k$). Le taux d'adsorption de CV (y_{CV}) sur les microsphères a été retenue comme variable de réponse pour évaluer l'efficacité du traitement. Son calcul a été établi selon l'équation suivante :

$$y_{CV} (\%) = (C_0 - C_t) / (C_0) \text{ Eq. II.5}$$

Les différentes valeurs des paramètres expérimentaux utilisées lors des expériences sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 5: Domaine d'étude du plan composite centré (PCC)

Paramètre opératoire		Niveaux bas		Point centrale	Niveau haut	
Variable réelle	Variable réduite	$\alpha=-1,68$	-1	0	1	$\alpha=1,68$
[SDS] (g/mL)	x_1	2	2,2	2,5	2,8	3
[CV](mg/l)	x_2	10	28,22	55	81,78	100
pH	x_3	2	3,21	5	6,78	8

Références Bibliographiques

- [1] C. A. May, Éd., *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2^eéd. Routledge, 2018.
doi: 10.1201/9780203756713.
- [2] Amazon.com: *Handbook of Adhesives and Sealants (McGraw-Hill Handbooks)*: 9780071479165: Petrie, Edward: Books. (n.d.). <https://www.amazon.com/Handbook-Adhesives-Sealants-McGraw-Hill-Handbooks/dp/0071479163>
- [3] Rosen, M. J., &Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*.
<https://doi.org/10.1002/9781118228920>
- [4] Sigma-Aldrich, « Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) – Safety Data Sheet ». Consulté le: 12 juin 2026. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/>.
- [5] Pascault, J.P et Williams, R.J.J, *Epoxy Polymers*. Weinheim, Alemania: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2010.
- [6] Myers, D. (2005). *Surfactant science and technology*. <https://doi.org/10.1002/047174607x>
- [7] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., &Lindman, B. (2002). *Surfactants and polymers in aqueous solution*. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
- [8] Zhu, J., Wang, Q., Han, L., Zhang, C., Wang, Y., Tu, K., Peng, J., Wang, J., & Pan, L. (2020). Effects of caprolactam content on curdlan-based food packaging film and detection by infrared spectroscopy. *SpectrochimicaActa Part a Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 245, 118942. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118942>
- [9].Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., & Gupta, V. (2009). Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), 463–473. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.060>
- [10]Loulidi, I., Boukhelifi, F., Ouchabi, M., Amar, A., Jabri, M., Kali, A., Chraibi, S., Hadey, C., & Aziz, F. (2020). Adsorption of Crystal Violet onto an Agricultural Waste Residue: Kinetics, Isotherm, Thermodynamics, and Mechanism of Adsorption. *The Scientific World JOURNAL*, 2020, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2020/5873521>
- [11]Sen, N., Shefa, N. R., Reza, K., Shawon, S. M. a. Z., & Rahman, M. W. (2024). Adsorption of crystal violet dye from synthetic wastewater by ball-milled royal palm leaf sheath. *Scientific Reports*, 14(1), 5349. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52395-8>

- [12] Ziani, S., AitAli, S., Brahmi, A., Lakehal, Y. Z., Zaabar, A., Meski, S., Boudrahem, F., Khireddine, H., Ghernaout, D., Mukalazi, H., & Belaadi, A. (2026). A sustainable bioadsorbent approach for tetracycline adsorption from aqueous solutions using calcined chicken bone waste: Optimization via response surface methodology. *Results in Engineering*, 29, 109169. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2026.109169>
- [13] AitAli, S., Ziani, S., Yahiaoui, I., Brahmi, A., Boudrahem, F., & Aissani-Benissad, F. (2023). Application of central composite design and response surface methodology for the study of extraction of gentian violet dye in aqueous solution by polystyrene membrane modified with oleic acid. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(6). <https://doi.org/10.1002/ep.14200>
- [14] Boudrahem, F., Ziani, S., & Aissani-Benissad, F. (2018). Application of response surface methodology based on central composite design for optimization of yellow bezacryl sorption on shoe soles waste. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(s1). <https://doi.org/10.1002/ep.13073>
- [15] G. Sadou, M. C. Sadou, Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité. Edition AFNOR Technique, 1991.
- [16] Ellis, B. (1993). *Chemistry and technology of epoxy resins*. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9>

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Modélisation de l'adsorption de CV sur la surface des microsphères

III.1.1. Modélisation par le plan composite centré

Les essais expérimentaux proposés par le plan composite centré (PCC) adapté pour évaluer le taux d'adsorption de CV sur les microsphères élaborées ont été effectués, et les valeurs expérimentales des réponses, ainsi que celles estimées par le modèle mathématique, sont présentées dans le Tableaux III.1

Tableau III. 1: Plan expérimental PCC adapté : Conditions opératoires et réponses expérimentales et prédites

N	Matrice d'expériences			Taux d'adsorption(%)		Résidus
	[sds]	[cv]	pH	Y	Y [^]	
1	2,2	28,22	3,21	30,12	30,1178438	0,0021562
2	2,8	28,22	3,21	29,46	29,4581393	0,0018607
3	2,2	81,78	3,21	13,13	13,1238053	0,0061947
4	2,8	81,78	3,21	23,53	23,5241008	0,0058992
5	2,2	28,22	6,78	65,64	65,6427687	-0,0027687
6	2,8	28,22	6,78	51,56	51,5630642	-0,0030642
7	2,2	81,78	6,78	56,28	56,2787303	0,0012697
8	2,8	81,78	6,78	53,26	53,2590258	0,0009742
9	2,5	55	5	55,15	55,1448687	0,0051313
10	2,5	55	5	55,14	55,144868	-0,004868
11	2,5	55	5	55,14	55,1448687	-0,0048687
12	2,5	55	5	55,14	55,1448687	-0,0048678
13	2,5	55	5	55,14	55,1448687	-0,0048678
14	2,5	55	5	55,16	55,1448687	0,0151313
15	2	55	5	48,85	48,8525701	-0,0025701
16	3	55	5	45,76	45,7618665	-0,0018665
17	2,5	10	5	41,15	41,1474106	0,0025894
18	2,5	100	5	28,29	28,297026	-0,007026
19	2,5	55	2	14,29	14,2990814	-0,0090814
20	2,5	55	8	69,12	69,1163553	0,0036447

Le modèle de régression quadratique a été élaboré à partir de l'analyse de variance (ANOVA) présentée dans le tableau III.2 réalisée au moyen du logiciel statistique JMP PRO 13

Tableau III. 2: Analyse ANOVA et évaluation statistique du modèle quadratique PCC appliqué

Coefficient	Valeur	SC	DL	ES	F-value	p-value
b_0	55,14589	-	1	0,007315	-	<0,0001
b_1	-0.919446	11,5452	1	0,004854	35887,42	<0,0001
b_2	-3,822832	199,5818	1	0,004854	620383,3	<0,0001
b_3	16,30776	3631,9453	1	0,000485	11289595	<0,0001
b_{12}	2,765	61,1618	1	0,006341	190116,3	<0,0001
b_{13}	-3,355	90,0482	1	0,006341	279907,2	<0,0001
b_{23}	1,9075	29,1085	1	0,006341	90481,16	<0,0001
b_{11}	-2,777674	111,1899	1	0,004725	345624,4	<0,0001
b_{22}	-7,227143	752,7247	1	0,004725	2339781	<0,0001
b_{33}	-4,757573	326,192	1	0,004725	1013941	<0,0001
Modèle		5055,8357	9	-	-	-
Résidus		0,000322	10	-	-	-
Défaut d'ajustement		0,00286707	5	-	-	-
Erreur pure		0,0003500	5	-	-	-
Total corrigé		5055,9389	19	-	-	<0,0001
R^2		0,999999	-	-	-	-
$R^2_{ajusté}$		0,999999	-	Cv(%)	0,0004	-
SC : Somme des Carrés, DL : Degré de Liberté, ES : Erreur Standard, σ : Écart-type, CV: Coefficient de Variation						

L'examen global des résultats statistiques, illustrés dans le Tableau III.2, relève un rapport de ficher extrêmement élevé ($F=174618,2$), associé à une probabilité critique **Prob>** largement inférieure à <0,0001. Cette configuration démontre rigoureusement que le modèle mathématique polynomiale du second degré est hautement significatif et parfaitement adapté pour décrire le système étudié. Cette robustesse est pleinement confirmée par un coefficient de détermination $R^2=0,99$ et un coefficient ajusté $R^2_{ajusté}=0,99$. Ces

valeurs, exceptionnellement proches de l'unité, indiquent que le modèle parvient à expliquer 99,99% de la variabilité des données expérimentales, traduisant une corrélation quasi-parfaite entre les prédictions et les essais réels. Bien que le test du défaut d'ajustement affiche une valeur statistiquement significative ($\text{prob} > F = 0,0188$), l'impact de ce paramètre reste mathématiquement négligeable au vu de la valeur extrêmement faible de la racine de l'erreur quadratique moyenne ($\text{RMSE} = 0,017936$) par rapport à la moyenne globale de la réponse (45,0655).

A partir des coefficients de régression calculés, l'équation empirique finale explicitant la réponse (Y) en fonction des facteurs réels a été établie comme suit :

$$Y = 55,1459 - 0,9194x_1 - 3,82452x_2 + 16,3149x_3 + 2,7650x_1x_2 - 3,3550x_1x_3 + 1,9075x_2x_3 - 2,7777x_1^2 - 7,2271x_2^2 - 4,7576x_3^2 \text{ Eq.III.1}$$

L'évaluation des probabilités critiques associées à chaque terme de cette équation indique que l'ensemble des facteurs (linéaires, quadratiques et interactions) possède une valeur de $\text{Prob} < 0,0001$, ce qui atteste du caractère hautement significatif de chaque effet au seuil de confiance de 95%. L'analyse des effets linéaires principaux montre que le pH de la solution s'impose comme le paramètre le plus prépondérant et déterminant du système, affichant un coefficient positif majeur ($b_3 = 16,30776$).

Cette influence drastique s'explique d'un point de vue physico-chimique par la modification de la charge de surface de l'adsorbant, favorisant les forces d'attraction électrostatiques avec les molécules cibles. À l'inverse, les concentrations en surfactant $[\text{SDS}]$ ($b_1 = -0,91944$) et en colorant $[\text{CV}]$ ($b_2 = -3,82283$) manifestent des effets linéaires négatifs, traduisant une diminution de l'efficacité du processus lorsque ces paramètres augmentent de manière isolée, phénomène souvent lié à une saturation précoce des sites actifs ou à des effets de compétition en solution.

Au-delà des contributions individuelles, les termes d'interaction jouent un rôle crucial dans la synergie des phases. L'interaction entre le surfactant et le colorant ($[\text{SDS}].(\text{CV})$) se distingue par un coefficient positif ($b_{12} = 2,76500$), mettant en évidence un comportement synergique remarquable qui stimule le rendement global. En revanche, l'interaction combinant le surfactant au pH ($[\text{SDS}].\text{pH}$) affiche un caractère antagoniste prononcé ($b_{13} = -3,35500$), indiquant que l'action simultanée de ces deux variables restreint la progression de

la réponse en perturbant les équilibres aux interfaces .parailleurs ,l'interaction entre le colorant et le pH([CV].pH) conserve une influence positive modérée ($b_{23} = 1,90750$).

Enfin, la topographie tridimensionnelle du système est dictée par les coefficients quadratiques, Les termes de second ordre relatifs aux trois facteurs,à savoir $[SDS]^2$ ($b_{11} = -2,77767$), $[CV]^2$ ($b_{22} = -7,22714$) et pH^2 ($b_{33} = -4,75757$), possèdent tous des signes négatifs .Cette configuration mathématique confirme une courbure de type concave (parabolique) de la surface de réponse ,validant de manière définitive l'existence d'un maximum (optimum) rigoureusement défini au sein du domaine expérimental choisi .Cette dominance absolue du pH et l'organisation des courbures sont pleinement corroborées par le classement de la somme des carrés,ou le facteur pH enregistre la contribution majoritaire ($SC=3631,9453$),suivi par l'effet de second ordre du colorant $[CV]^2$ ($SC=752,7247$).

Pour consolider cette analyse statistique,les graphiques de diagnostic ont été examinés.Les graphiques de diagnostic ont été examinés.Le diagramme des valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites montre une superposition parfaite de la totalité des points le long de la ligne droite diagonale de référence,confirmant visuellement l'exactitude de modèle. De plus,le graphique de distribution des résidus affiche une dispersion totalement aléatoire et homogène des points de part et d'autre de la ligne centrale zéro.L'absence de structure ou de tendance géométrique particulière valide de façon rigoureuse les hypothèses d'indépendance,de normalité des erreurs de la régression confirmant la fiabilité du modèle pour de futures prédictions.

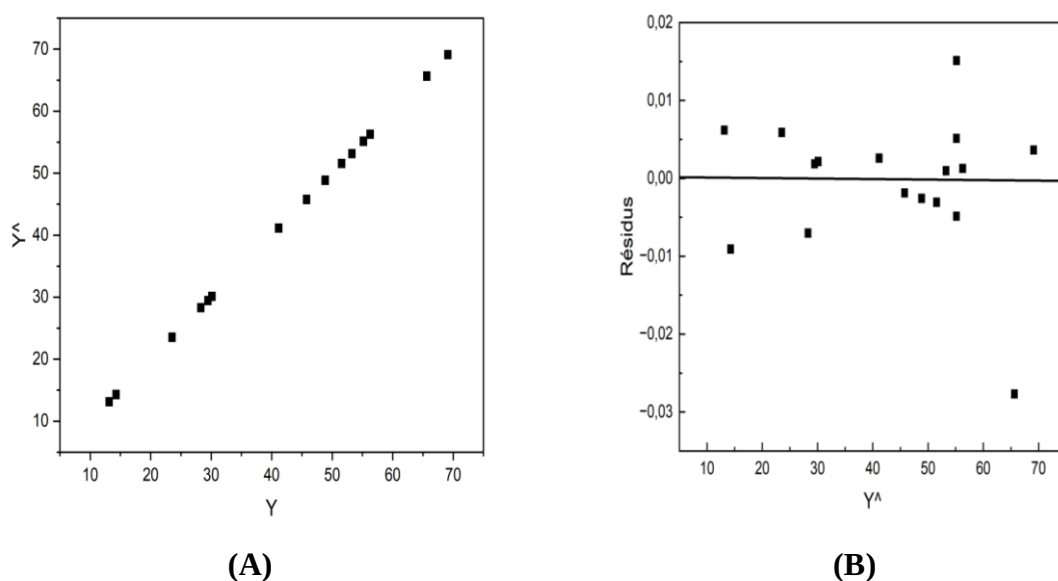


Figure III. 1: Diagramme de validation de modèle :(A) Réponse prédite en fonction de la réponse mesurée et (B) Résidus en fonction de la réponse prédite.

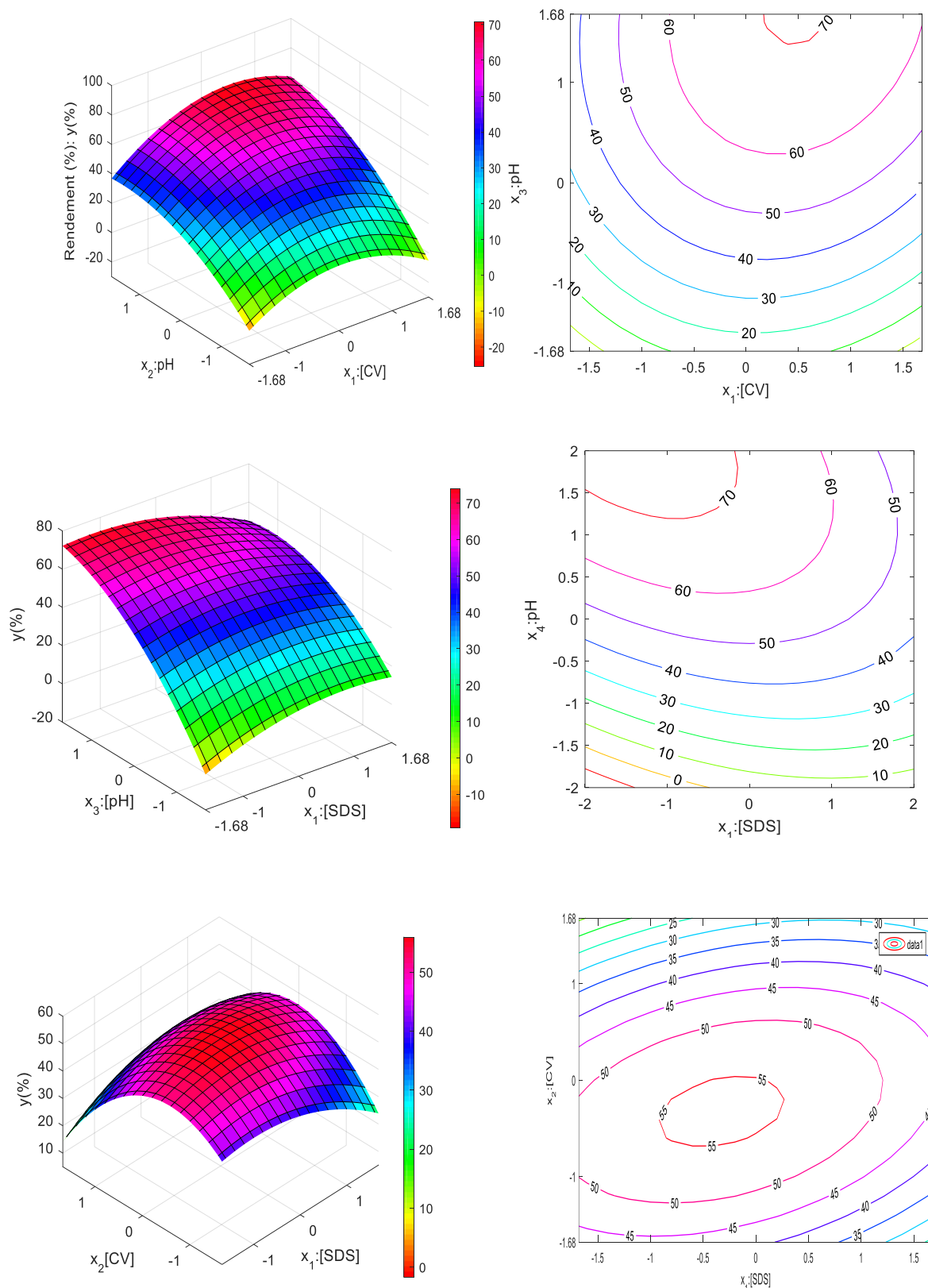


Figure III. 2 : Représentations 3D et 2D de l'effet des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption de CV sur la surface des microsphères

III.1.2.6. Interprétation des surfaces de réponse

Les courbes de la **Figure III.1.A** présentent l'influence combinée de trois paramètres opératoires, à savoir la concentration initiale en cristal violet [CV], le pH et la concentration en SDS, sur le rendement d'adsorption $\gamma(\%)$ du CV par les microsphères. D'une manière générale, les surfaces présentent une forme courbée de type dôme, ce qui indique que la réponse ne varie pas de façon linéaire avec les facteurs étudiés. L'existence de zones maximales montre qu'il existe des conditions optimales d'adsorption, au-delà desquelles le rendement diminue.

Pour la combinaison [CV]-pH, le rendement d'adsorption augmente nettement lorsque le pH passe des valeurs faibles vers des valeurs plus élevées. Cette évolution montre que le pH est un facteur déterminant dans l'adsorption du cristal violet. À pH acide, la surface des microsphères peut être davantage protonée, ce qui limite les interactions avec le colorant cationique CV à cause des répulsions électrostatiques. En revanche, lorsque le pH augmente, la surface devient plus négativement chargée ou moins protonée, ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les sites actifs des microsphères et les molécules cationiques du cristal violet. Le maximum est observé dans la zone de pH élevé et pour une concentration intermédiaire-élevée en CV. Cependant, à des concentrations trop importantes en colorant, une diminution du rendement peut apparaître en raison de la saturation progressive des sites actifs.

Pour la combinaison SDS-pH, la même tendance est observée : l'augmentation du pH améliore fortement le rendement d'adsorption. La présence du SDS semble également influencer l'adsorption, mais son effet dépend de sa concentration. À faible ou moyenne concentration, le SDS peut favoriser l'adsorption du CV en apportant des groupements anioniques capables d'interagir avec le colorant cationique. Toutefois, une quantité excessive de SDS peut entraîner une diminution du rendement, probablement à cause du recouvrement des sites actifs, de la formation d'agrégats ou de complexes SDS-[CV]CV en solution, ce qui réduit l'accessibilité du colorant aux sites d'adsorption des microsphères. Ainsi, l'adsorption maximale est obtenue pour un pH élevé et une concentration modérée en SDS.

Concernant le couple SDS-[CV], les surfaces et les courbes de contours montrent une zone optimale située à des valeurs intermédiaires des deux facteurs. Cela confirme que l'adsorption dépend d'un équilibre entre la quantité de colorant disponible et le nombre de sites actifs accessibles. À faible concentration en CV, le rendement peut rester limité en raison d'une faible force motrice de transfert de matière. À forte concentration, les sites actifs

deviennent progressivement saturés, ce qui diminue le pourcentage d'élimination, même si la quantité adsorbée par gramme peut éventuellement augmenter. De même, une concentration excessive en SDS peut perturber l'adsorption en modifiant l'accessibilité de la surface ou en favorisant des interactions compétitives en solution.

Par ailleurs, les courbes de contours fermées ou elliptiques confirment la présence d'interactions entre les paramètres étudiés. Elles montrent également que le rendement maximal n'est pas obtenu aux extrêmes du domaine expérimental, mais plutôt dans une zone optimale bien définie. Le pH apparaît comme le paramètre le plus influent, suivi par la concentration en SDS et la concentration initiale en CV. Les valeurs négatives ou très faibles prédites dans certaines zones limites ne doivent pas être interprétées comme des rendements réels, mais plutôt comme une extrapolation mathématique du modèle polynomial aux extrémités du domaine étudié.

Selon la **Figure III. 2.**, les conditions optimales des paramètres opératoires se situent dans la zone rouge/violette, c'est-à-dire là où le rendement d'adsorption du cristal violet (CV) est maximal (entre 70 à 75 %). Le Tableau III.1.A regroupe les intervalles de variation des variables optimales codées ainsi que celles réelles apportées au domaine d'études.

Tableau III.1.A : Valeurs optimales des variables étudiées

Variable	Valeur réduite (x_i)	Valeur réelle (z)
[SDS] (mg/mL)	-1 à -0,5	2,2 à 2,35
[CV] (g/mL)	0,4 à 0,8	65,71 à 76,42
pH	1,5 à 1,68	7,68 à 8

Bien que le point optimal théorique donné par le modèle prédit soit partiellement situé hors du domaine expérimental, notamment pour (x_3), l'analyse des surfaces de réponse permet d'identifier des conditions optimales contraintes à l'intérieur du domaine étudié. Ainsi, des combinaisons alternatives des facteurs peuvent être retenues afin d'obtenir un rendement d'adsorption élevé du cristal violet, tout en respectant les limites expérimentales du plan d'étude.

III.1.2. Optimisation de modèle et détermination de point critique

L'optimisation a permis d'identifier les conditions opératoires permettant d'atteindre le rendement maximal, les résultats trouvés sont présentés dans le tableau III.3

Tableau III. 3: Valeurs optimales des variables étudiées

Variable	Valeurs critiques	Valeurs réelles
[SDS]	-1,6624	2g/ml
[CV]	-0,286547	50mg/L
pH	2,2426185	9

III.1.2.1. Etude des effets principaux et d'interaction

L'étude des effets principaux et d'interaction du modèle de second degré postulé (Eq.III.2)

$$\hat{y}_{cv}(\%) = 55,1459 - 0,9194x_1 - 3,82452x_2 + 16,3149x_3 + 2,7650x_1x_2 - 3,3550x_1x_3 + 1,9075x_2x_3 - 2,7777x_1^2 - 7,2271x_2^2 - 4,7576x_3^2 \quad \text{Eq.III.2}$$

Permet de distinguer l'influence de trois paramètres opératoires étudiés sur l'adsorption de CV par les microsphères polymériques.

III.1.2.2. Effet de la concentration de SDS

La concentration critique en SDS a été déterminée à la valeur $x_1 = -0,28$. Les données expérimentales indiquent que le taux d'adsorption s'accroît parallèlement à l'augmentation de la concentration en SDS. Cette évolution s'explique par le rôle du SDS, qui renforce les interactions entre le cristal violet et la surface de l'adsorbant. En effet, une concentration plus élevée de SDS facilite l'accès aux sites actifs et améliore la fixation des molécules de colorant, conduisant ainsi à une hausse du rendement d'adsorption.

III.1.2.3. Effet de la concentration de colorant

La concentration du colorant s'est avérée déterminante, avec une valeur critique de $x_2 = -1,60$. Ce résultat indique que la concentration initiale du colorant exerce une influence sur le processus d'adsorption du cristal violet. Les données expérimentales ont mis en évidence une hausse du rendement d'adsorption proportionnelle à l'augmentation de la concentration du colorant. Cette progression s'explique par l'accroissement du nombre de molécules de colorant présentes en solution, facilitant leur interaction avec les sites actifs de l'adsorbant et, par conséquent, optimisant le transfert de matière vers la surface adsorbante.

III.1.2.4. Effet de pH

Le pH critique déterminé est élevé et positif ($x_3=2,24$), ce qui témoigne de l'influence bénéfique du pH sur le processus d'adsorption. Les données expérimentales indiquent que l'efficacité d'adsorption s'accroît lorsque le pH passe de 2 à 8. Cette progression s'explique par l'augmentation des charges négatives à la surface de l'adsorbant en milieu basique, ce qui renforce l'attraction électrostatique entre cette surface et les molécules cationiques du cristal violet. Ainsi, une élévation du pH favorise une meilleure élimination du colorant.

III.1.2.5. Calcul de la nouvelle réponse optimale (Y_{opt})

On remplace ces nouvelles coordonnées dans l'équation initiale corrigée de y :

$$Y = 55,1148 - 0,919(-1,6624) - 3,82452(-0,286547) + 16,3149(2,2426185) \\ + 2,76(-1,6624)(-0,286547) - 3,35(-1,6624)(2,2426185) \\ + 1,907(-0,286547)(2,2352) - 2,77649(-1,6624)^2 \\ - 7,23592(-0,286547)^2 - 4,76107(2,2426185)^2$$

❖ En effectuant le calcul

$$Y_{opt} = 74,6928259$$

III.2. Etude de l'influence du paramètre opératoire

III.2.1. Détermination de point charge nulle (pH_{PCZ})

Le pH au point de charge nulle (pH_{PCZ}) correspond au pH pour lequel la surface d'un matériau est électriquement neutre. En dessous de cette valeur, la surface est généralement chargée positivement, tandis qu'au-dessus, elle devient chargée négativement. Ce paramètre permet donc d'interpréter les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et les espèces en solution.

Le pH_{PCZ} des microsphères de résine époxy modifiées par le SDS a été déterminé par la méthode de déplacement du pH. Pour cela, une série de solutions de $NaCl$ à 0,01 M a été préparée, puis le pH initial (pH_i) de chaque solution a été ajusté entre 2 et 12 à l'aide de solutions de HCl ou de $NaOH$ à 0,1 M. Une masse précise de microsphères a ensuite été ajoutée à chaque solution. Les mélanges ont été agités pendant 24 heures à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre. Après agitation, le pH final (pH_f) a été mesurée, puis la variation $\Delta pH = pH_f - pH_i$ a été calculée et représentée graphiquement en fonction du pH initial. Le pH_{PCZ} correspond au point d'intersection de la courbe avec la ligne $\Delta pH = 0$ [1].

La courbe représentant la variation de ΔpH en fonction du pH initial (Figure II.2) a permis de déterminer un pH_{PCZ} égal à 6,65 pour les microsphères de résine époxy modifiées par le SDS. Cette valeur indique qu'en dessous de pH 6,65, la surface des microsphères est globalement chargée positivement, tandis qu'au-dessus de cette valeur, elle devient chargée négativement. Ainsi, l'adsorption des colorants cationiques est favorisée à des pH supérieurs au pH_{PCZ} , en raison des interactions électrostatiques entre la surface négative du matériau et les molécules chargées positivement, ce qui améliore le processus d'adsorption.

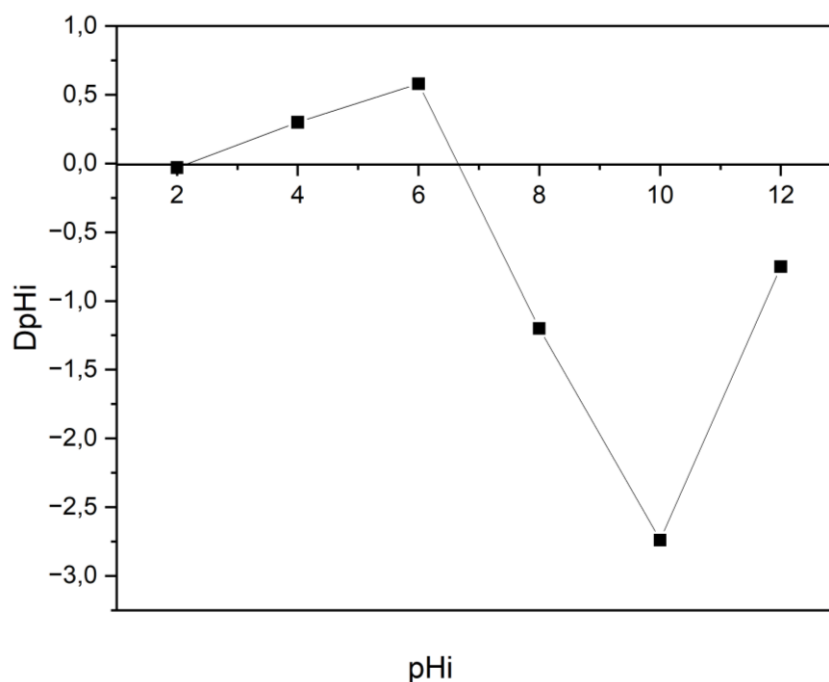


Figure III. 3:Détermination du point de charge nulle (PH pzc).

III.2.2. Effet de la concentration de SDS

Ce paramètre permet d'évaluer l'effet de la masse de SDS utilisée dans la préparation des microsphères sur les performances d'élimination du colorant. En effet, le SDS, en tant que tensioactif anionique, peut contribuer à la formation de sites actifs chargés négativement et jouer un rôle similaire à celui d'un échangeur d'ions, favorisant ainsi les interactions électrostatiques avec les molécules de colorant cationique.

L'influence de la masse de SDS incorporée dans la formulation des microsphères a été étudiée en maintenant constants la concentration initiale du colorant et le pH de la solution, tout en faisant varier la masse de SDS utilisée : 2,0 ; 2,2 ; 2,8 et 3,0 g. Les essais ont été réalisés sous agitation continue à 150 tr/min pendant 24 heures, à température ambiante, afin d'assurer l'atteinte de l'équilibre d'adsorption.

La figure II.4 illustre l'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration de SDS utilisée lors de la préparation des microsphères. Il est observé que l'augmentation de la concentration de SDS entraîne une amélioration significative du rendement d'adsorption du CV. Lorsque la quantité de SDS passe de 2,2 g à 3,0 g, le rendement d'adsorption augmente de manière notable de 33,5 à 62,01 %. Cette amélioration peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface des microsphères, ainsi qu'à une meilleure organisation de leur structure. Le SDS, grâce à ses groupements anioniques, peut favoriser les interactions électrostatiques avec les molécules de colorant cationique, jouant ainsi un rôle proche de celui d'un échangeur d'ions. Par conséquent, la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la masse de SDS jusqu'à atteindre une valeur optimale 3,88 mg /g [2,3].

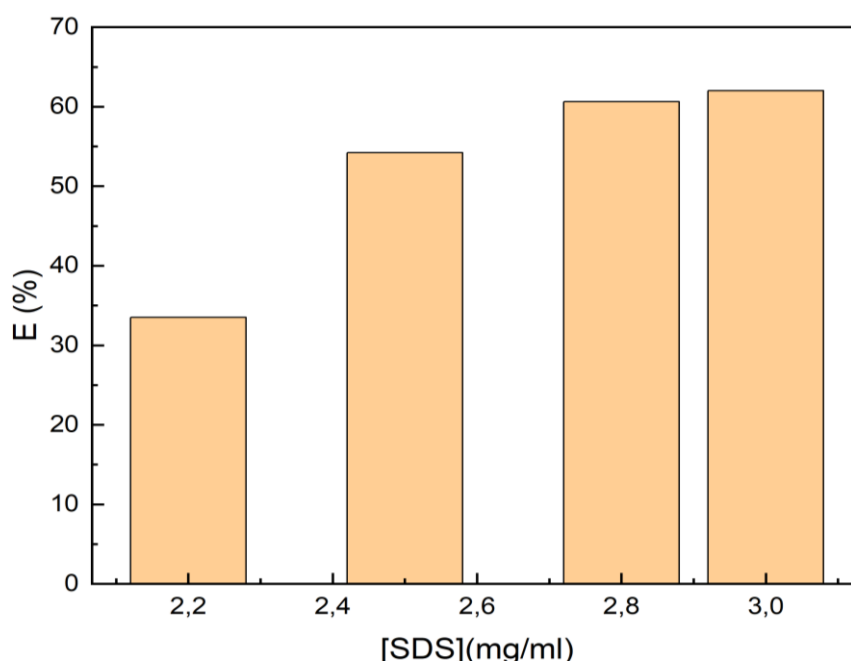


Figure III. 4: Evaluation du rendement d'adsorption CV en fonction de la concentration de SDS.

III.2.3. Effet de la concentration initiale de colorant

L'étude de l'effet de la concentration initiale en cristal violet permet d'évaluer la capacité d'adsorption du matériau et d'identifier les limites de saturation des sites actifs présents à sa surface. Pour cela, une gamme de concentrations initiales en cristal violet a été étudiée pendant une durée totale de 120 minutes, sous les conditions opératoires fixes suivantes : volume de solution de 50 mL, masse d'adsorbant de 0,1 g, vitesse d'agitation de 150 tr/min, pH de la solution égal à 8 et température ambiante.

Afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle du colorant au cours du temps, des prélèvements ont été effectués à intervalles réguliers, puis analysés par spectrophotométrie UV-visible.

L'histogramme de la Figure III.4 montre que le rendement d'adsorption augmente avec la concentration initiale en cristal violet. Cette amélioration s'explique par l'augmentation du gradient de concentration entre la solution et la surface des microsphères, ce qui favorise le transfert de matière et renforce les interactions entre les molécules du colorant et les sites actifs disponibles [4]. Toutefois, à des concentrations trop élevées, une saturation progressive de ces sites peut limiter l'efficacité d'adsorption [5].

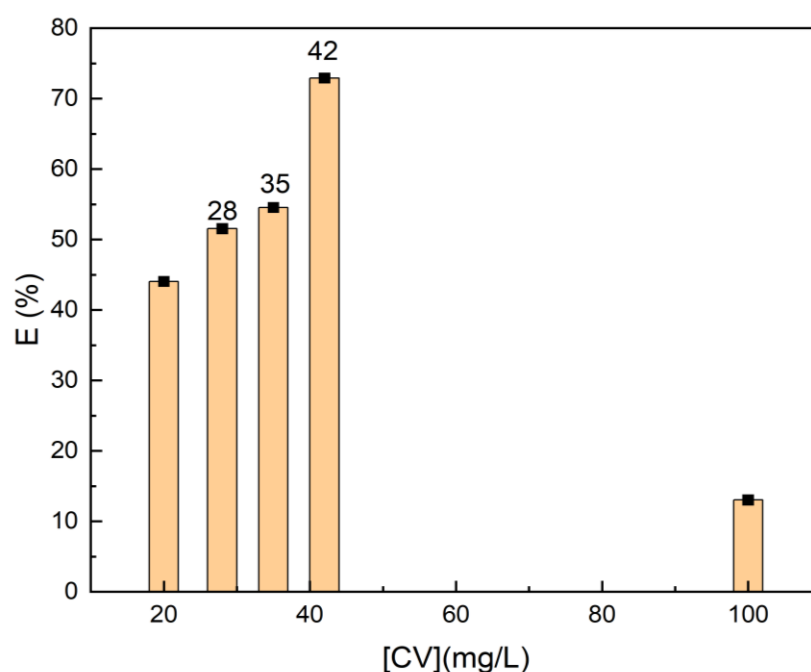


Figure III. 5: Evaluation du rendement d'adsorption CV en fonction de la concentration de la concentration initiale de colorant.

III.2.4. Effet de pH initial de colorant

L'optimisation du pH constitue une étape importante dans le processus d'adsorption, car ce paramètre influence la charge de surface de l'adsorbant et les interactions avec le cristal violet. Afin d'étudier cet effet, des essais ont été réalisés à pH 3, 6 et 8, en ajustant le pH par ajout de solutions de *HCl* ou de *NaOH* à 0,1 N. Les autres paramètres ont été maintenus constants : volume de solution de 50 mL, concentration initiale en cristal violet de 42 mg/L, masse d'adsorbant de 0,1 g, vitesse d'agitation de 150 tr/min, temps de contact de 180 min et température ambiante.

Les résultats montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'élévation du pH. À pH acide, la forte concentration en ions H^+ crée une compétition avec les molécules de cristal violet pour les sites actifs, ce qui limite l'adsorption. En revanche, à pH 8, supérieur au pH_{PCZ} des microsphères égales à 6,65, la surface de l'adsorbant devient globalement chargée négativement, favorisant les interactions électrostatiques avec le colorant cationique et améliorant ainsi le rendement d'adsorption [2,3,5].

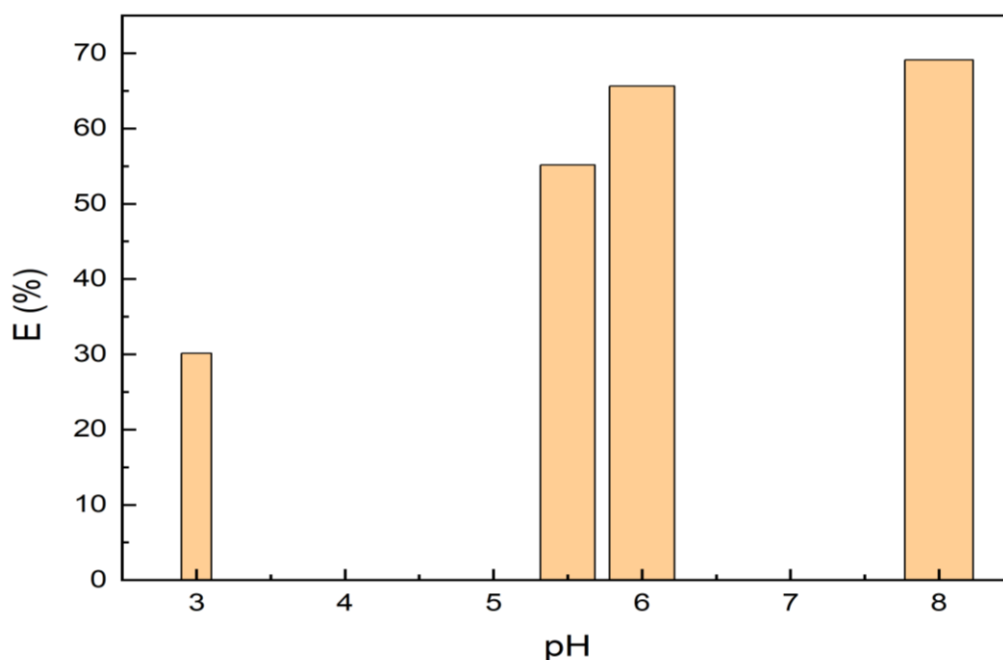


Figure III. 6: Evaluation du rendement d'adsorption CV en fonction du pH initial de la solution.

III.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du cristal violet sur les microsphères de résine époxy modifiées par le SDS a été étudiée afin de comprendre le mécanisme d'élimination et d'identifier l'étape limitante du processus. Trois modèles cinétiques ont été appliqués : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire.

III.3.1. Pseudo-premier ordre

Pour évaluer l'ajustement du modèle de pseudo-premier ordre, les constantes de vitesse k_1 , les capacités d'adsorption à l'équilibre expérimentale et théorique, ainsi que les coefficients de corrélation R^2 ont été déterminés à partir du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.6 et le Tableau III.9.

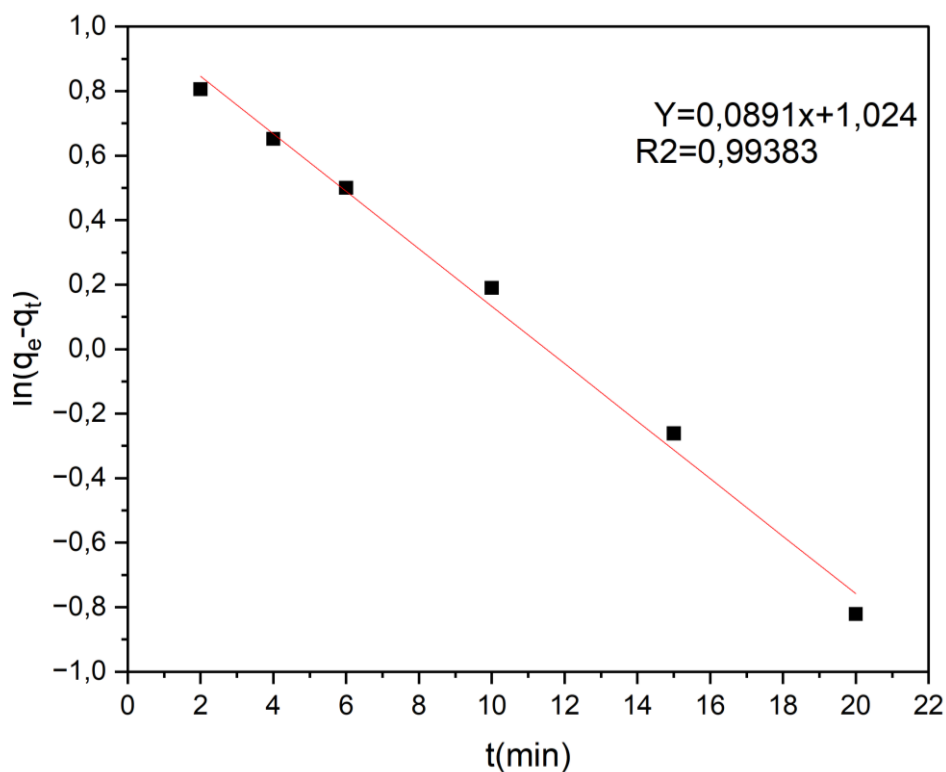


Figure III. 7: Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption du CV par les microsphères Epoxy-SDS à T = 25 °C, pH = 7,5, [R-SDS] = 0,5g/L et $v_{agit}=150$ tr/min.

III.3.2. Pseudo-deuxième ordre

Pour évaluer l'ajustement du modèle de pseudo-second ordre, le rapport t/q_t a été tracé en fonction du temps pour la concentrations 38 g /L du cristal violet étudiée. Les paramètres cinétiques correspondants, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e , ont ensuite été déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.7 et le Tableau III.6.

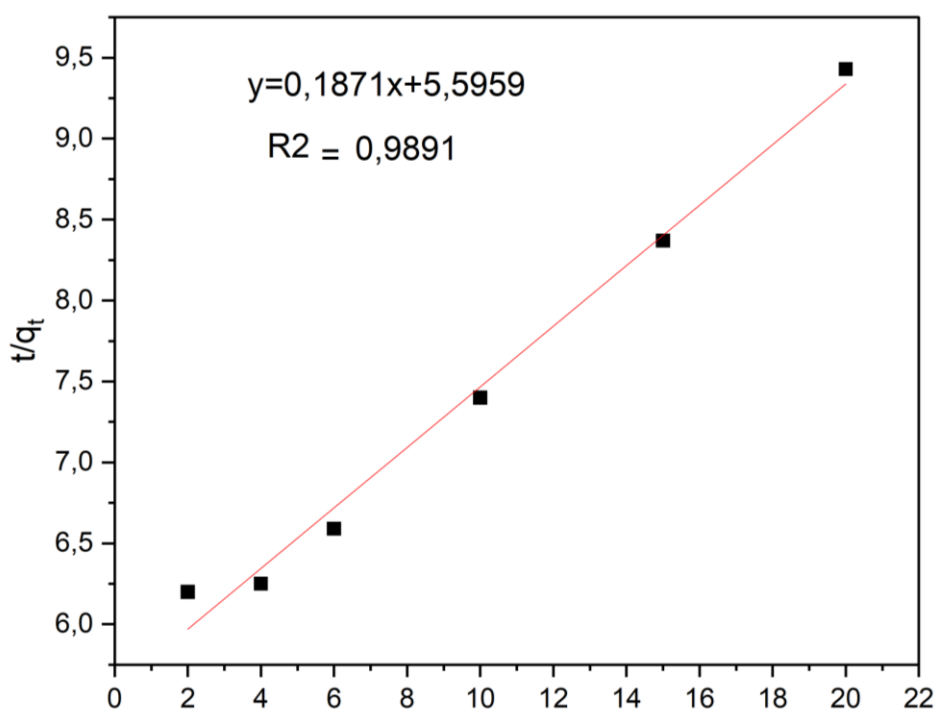


Figure III. 8: Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption du CV par les microsphères Epoxy-SDS à $T = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7,5$, $[\text{R-SDS}] = 0,5\text{ g/L}$ et $\text{vagit} = 150\text{ tr/min}$.

L'application linéaire des modèles cinétiques est illustrée par les tracés de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour le pseudo-premier ordre et de t/q_t en fonction du temps pour le pseudo-second ordre. Les deux modèles présentent une bonne linéarité, avec des coefficients de détermination élevés : $R^2 = 0,994$ pour le pseudo-premier ordre et $R^2 = 0,991$ pour le pseudo-second ordre.

Cependant, le choix du modèle cinétique ne repose pas uniquement sur la valeur de R^2 , mais également sur la comparaison entre la capacité d'adsorption calculée ($q_{e,cal}$) et la capacité expérimentale ($q_{e,exp}$). Dans cette étude, le modèle du pseudo-second ordre donne une valeur de $q_{e,cal} = 2,28\text{ mg/g}$, plus proche de la valeur expérimentale, tandis que le pseudo-premier ordre surestime la capacité avec $q_{e,cal} = 3,64\text{ mg/g}$.

Ainsi, l'adsorption du cristal violet sur les microsphères de résine époxy modifiées par le SDS est mieux décrite par le modèle du pseudo-second ordre. Ce résultat suggère que le processus d'adsorption est principalement contrôlé par des interactions fortes, notamment électrostatiques, entre la surface des microsphères et les molécules cationiques du cristal violet [6].

III.3.3. Modèle Intra particulaire

La figure 7 montre comment le modèle intra particulaire est appliqué à l'adsorption du cristal violet par les microsphères

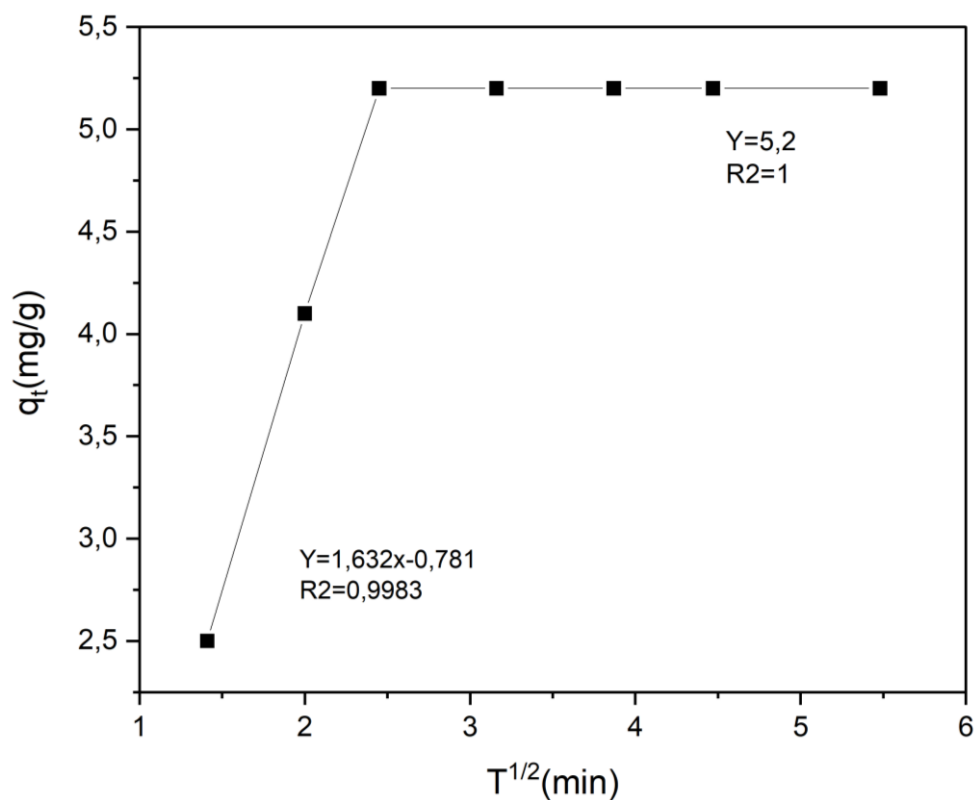


Figure III. 9: Etude du mécanisme de diffusion intra particulaire.

Tableau III. 4: Paramètres cinétiques de l'adsorption du cristal violet sur les microsphères de résine époxy-SDS

Paramètres cinétiques	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Diffusion intraparticulaire — 1 ^{re} étape	Diffusion intraparticulaire — 2 ^e étape
q_e, cal (mg/g)	3,64	3,48	—	—
q_e, exp (mg/g)	3,55	3,48	3,55	3,55
Constante de vitesse	$k_1 = 0,089 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,028 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_d1 = 1,632 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$	$k_d2 = 0$
Coefficient de correlation R^2	0,99383	0,9891	0,983	1

Bien que les modèles cinétiques globaux décrivent correctement l'évolution macroscopique de l'adsorption, ils ne permettent pas d'identifier précisément l'étape limitante

du transfert de masse. Pour cela, le modèle de diffusion intraparticulaire a été appliqué en distinguant deux étapes. La première phase, rapide, correspond au transfert des molécules de cristal violet depuis la solution vers la surface externe des microsphères de résine époxy-SDS, à travers la couche limite, suivi d'une diffusion dans les macropores. Cette étape présente une constante de diffusion relativement élevée, avec $Kd_1 = 1,632 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ et un coefficient de corrélation $R^2 = 0,983$, traduisant un transfert rapide du colorant vers les sites accessibles. La seconde phase correspond à une diffusion plus lente à l'intérieur des pores du matériau jusqu'aux sites actifs internes, notamment ceux associés aux groupements sulfate du SDS. La valeur $Kd_2 = 0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$, associée à $R^2 = 1$, indique l'apparition d'un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption, où le transfert net du colorant devient nul après saturation des sites disponibles. Ainsi, l'adsorption du cristal violet sur la résine époxy-SDS se déroule principalement en deux étapes : une diffusion externe rapide, suivie d'une phase d'équilibre liée à la saturation progressive des sites actifs. Cette évolution met en évidence la bonne affinité du matériau modifié par le SDS vis-à-vis du colorant cationique et permet de définir le temps de contact nécessaire pour atteindre une adsorption maximale [7,8].

III.4. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR a été réalisée afin d'identifier les groupements fonctionnels présents à la surface de la résine époxy-SDS et d'évaluer les changements survenus après l'adsorption du cristal violet. Les spectres avant et après adsorption sont présentés dans la Figure III.8.

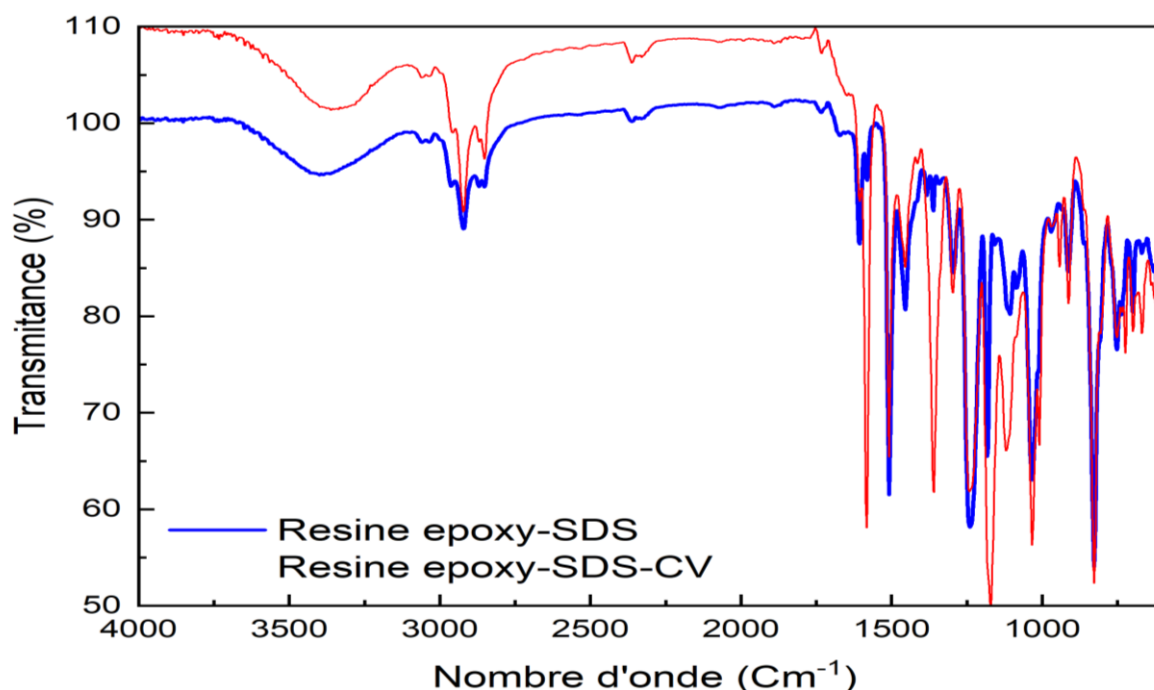


Figure III. 10: Spectres FTIR de la résine époxy-SDS avant et après adsorption du CV.

Le spectre FTIR de la résine époxy-SDS avant adsorption confirme la fixation du SDS sur la résine époxy à travers l'apparition de plusieurs bandes caractéristiques. La large bande observée vers 3400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (-OH) présents à la surface de la résine. Les bandes situées à 2922 et 2853 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques, indiquant la présence de la longue chaîne carbonée du SDS. Les bandes observées entre 1500 et 1600 cm^{-1} sont associées aux vibrations des liaisons aromatiques C=C du squelette de la résine époxy. Enfin, les bandes localisées entre 1100 et 1250 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements sulfate S=O, caractéristiques du SDS, confirmant ainsi son incorporation dans la structure du matériau [9].

Après adsorption du cristal violet, la forme générale du spectre FTIR reste globalement similaire à celle du matériau avant adsorption, ce qui indique que la structure de la résine époxy-SDS demeure stable. Toutefois, une augmentation de l'intensité des bandes dans la région comprise entre 1000 et 1600 cm^{-1} est observée. Cette variation peut être attribuée à la fixation du cristal violet sur la surface du matériau, dont les groupements fonctionnels, notamment les liaisons C=N et C-N associées aux fonctions amines, se superposent aux bandes caractéristiques de la résine époxy-SDS [10].

De légers déplacements des bandes associées aux groupements sulfate vers 1200 cm^{-1} et hydroxyle vers 3400 cm^{-1} sont observés après adsorption, indiquant leur implication comme sites actifs dans la fixation du cristal violet. Cette adsorption est principalement attribuée aux interactions électrostatiques entre les groupements sulfate chargés négativement (SO_3^-) du SDS fixé sur la résine et les molécules cationiques du cristal violet (CV^+). Ces interactions confirment le rôle du SDS dans l'amélioration de l'affinité de la résine époxy vis-à-vis du colorant [11].

Références bibliographiques

- [1]Ziani, S., AitAli, S., Brahmi, A., Lakehal, Y.Z., Zaabar, A., Meski, S., Boudrahem, F., Khireddine, H., Ghernaout, D., Mukalazi, H., Belaadi, A., (2026). A sustainable bioadsorbent approach for tetracycline adsorption from aqueous solutions using calcined chicken bone waste: Optimization via response surface methodology. *Results in Engineering* 29, 109169. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2026.109169>
- [2]Bose, K. S., & Sarma, R. H. (1975). Delineation of the intimate details of the backbone conformation of pyridine nucleotide coenzymes in aqueous solution. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 66(4), 1173–1179. [https://doi.org/10.1016/0006-291x\(75\)90482-9](https://doi.org/10.1016/0006-291x(75)90482-9)
- [3]Ait Ali, S., Ziani, S., . Brahmi, A .,Lakehal, Y. Z.,Yahiaoui, I., . Aissani-benissad, F.,(2025).Polymer Membrane ElaborationThroughPolystyreneFunctionalizationWithTrioctylamineForAqueousDyeExtraction.International Journal of Automation and Safety 3,16-22. <https://asjp.cerist.dz/en/article/273393>
- [4]AitAli, S., Kebiche-Senhadji, O., Hammache, F., Benamor, M., (2014). Equilibrium and kinetic modeling of acid dye removal from aqueous solution by polymer inclusion membrane (PIMs). *Desalination and Water Treatment* 57, 3708–3719. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.984634>
- [5]AitAli, S., Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Benamor, M., (2012). Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs). *Procedia Engineering* 33, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1174>.
- [6]Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5)
- [7]Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–59. <https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>
- [8]Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51(1), 25–40. [https://doi.org/10.1016/s0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/s0143-7208(01)00056-0)

- [9]Pei, Y., Jiang, Z., & Yuan, L. (2019). Facile synthesis of MCM-41/MgO for highly efficient adsorption of organic dye. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 581, 123816. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123816>
- [10]El-Salam, M. M. A. (2009). Hospital waste management in El-Beheira Governorate, Egypt. *Journal of Environmental Management*, 91(3), 618–629. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.012>
- [11]Cao, Y., Khan, A., Tazikeh-Lemeski, E., Javan, M., Baei, M. T., Taghartapeh, M. R., Mighani, H., Soltani, A., Pishnamazi, M., Nouri, A., &Albadarin, A. B. (2021). Modeling and simulation of external electric field application for diisopropylmethylphosphonate sensing through B12N12 fullerene. *Journal of Molecular Liquids*, 340, 116845. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116845>

Conclusion

Conclusion

Les travaux de ce mémoire s'inscrivent dans la quête de solutions efficaces et abordables pour le traitement des eaux contaminées par des colorants synthétiques. L'objectif principal était de synthétiser des microsphères à base de résine époxy et d'évaluer leur capacité à éliminer le cristal violet (CV) en solution aqueuse, en combinant une approche expérimentale rigoureuse et une modélisation par plans d'expériences.

Dans un premier temps, les microsphères ont été synthétisées par extrusion goutte à goutte dans un système biphasique stabilisé par le tensioactif anionique SDS. La phase organique, composée d'un mélange de résine époxy DGEBA et d'un durcisseur aminé, a été dispersée dans une phase aqueuse contenant du SDS. Ce procédé a permis d'obtenir des particules sphériques régulières après réticulation, filtration et lavage à l'eau distillée. La spectroscopie FTIR a confirmé la réussite de la synthèse en révélant la présence des groupements caractéristiques de la résine époxy et des sulfates du SDS, principaux sites d'interaction avec le colorant cationique.

Ensuite, l'application des microsphères pour l'adsorption du cristal violet en système discontinu a été étudiée. L'influence de plusieurs paramètres a été analysée : pH, concentration initiale du colorant et concentration en SDS. Les résultats ont montré que le pH est le facteur le plus déterminant : l'efficacité d'adsorption augmente significativement avec le pH, du fait du renforcement des interactions électrostatiques entre la surface chargée négativement des microsphères (au-delà du pH point de charge nulle fixé à 6) et les molécules cationiques du cristal violet. L'augmentation de la concentration en SDS améliore également les performances en multipliant les sites actifs, tandis qu'une concentration initiale élevée en colorant favorise la saturation progressive des sites.

La modélisation par plan composite centré (PCC) avec le logiciel JMP PRO 13 a permis d'établir un modèle polynomial du second degré décrivant le taux d'adsorption en fonction des trois paramètres. Ce modèle présente une qualité statistique remarquable, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,999999$ et un rapport de Fischer très élevé ($F = 174618,2$), garantissant sa robustesse pour la prédiction et l'optimisation du procédé. L'analyse des coefficients a souligné le rôle majeur du pH (coefficient $b_3 = 16,308$), suivi des effets négatifs des concentrations en SDS et en colorant, ainsi que des interactions complexes entre les

paramètres. L'optimisation a identifié des conditions opératoires permettant d'atteindre un rendement d'adsorption prédit de 74,69 %.

L'analyse cinétique a démontré que l'adsorption suit majoritairement un modèle de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9991$), avec une capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (3,48 mg/g) en très bonne concordance avec la valeur expérimentale (3,55 mg/g). Ce résultat suggère que la vitesse globale est régie par une chimisorption impliquant de fortes interactions électrostatiques entre les groupements sulfates anioniques de la résine époxy-SDS et les groupements cationiques du cristal violet. En ce qui concerne le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris, la courbe obtenue a révélé un processus bilinéaire se déroulant en deux phases successives. La première étape correspond à un transfert de masse rapide, contrôlé par la diffusion externe et macroporeuse, avec une constante cinétique élevée ($Kid_1 = 1,632 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$). La seconde phase présente une constante de diffusion nulle ($Kid_2 = 0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$), indiquant l'atteinte soudaine d'un palier de saturation complète, où tous les sites actifs de la porosité sont occupés.

En conclusion, les microsphères à base de résine époxy synthétisées ici présentent un fort potentiel pour éliminer le cristal violet des effluents aqueux. Leur facilité de séparation, leur stabilité chimique et la possibilité de fonctionnaliser leur surface en font des matériaux prometteurs pour le traitement des eaux industrielles. Ces résultats ouvrent plusieurs perspectives, notamment l'étude de la régénération et de la réutilisation sur plusieurs cycles, l'évaluation sur d'autres colorants organiques cationiques et anioniques, des analyses complémentaires par microscopie électronique à balayage (MEB) et physisorption d'azote (BET), ainsi que l'optimisation des conditions de synthèse pour améliorer encore les performances d'adsorption.

Résumé

Cette étude porte sur la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances d'adsorption de microsphères à base de résine époxy modifiées par le SDS, destinées à l'élimination du cristal violet en solution aqueuse. Elle comprend l'élaboration des microsphères, leur caractérisation, puis leur application en adsorption discontinue. L'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment le pH, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant et la masse de SDS, a été étudiée. Les résultats montrent que l'adsorption suit principalement une cinétique de pseudo-second ordre, suggérant l'intervention d'interactions fortes entre le colorant et la surface du matériau. L'optimisation des conditions expérimentales confirme ainsi le potentiel des microsphères de résine époxy-SDS comme adsorbant efficace pour le traitement des eaux contaminées par les colorants cationiques.

Mots-clés : Microsphères, résine époxy, SDS, adsorption, cristal violet, colorant cationique, traitement des eaux.

المخلص

تتناول هذه الدراسة تخليق وتوصيف وتقييم قدرات الامتصاص للميكروسفيرات القائمة على الراتنج لإزالة الأصباغ في المحلول المائي. تشمل تصنيع وتحليل الميكروسفيرات واستخدامها في الامتزاز المتقطع. تمت دراسة تأثير معايير مثل الرقم الهيدروجيني، التركيز الابتدائي للون، كتلة الممتز، وتركيز SDS. تُظهر النتائج أن الامتزاز يتبع حركية من الدرجة الثانية الزائفة، مما يشير إلى آلية كيميائية بشكل رئيسي. يؤكد تحسين الظروف التشغيلية على إمكانيات الميكروسفيرات لراتنجية كمادة ماصة فعالة لمعالجة المياه الملوثة.

Abstract

This study focuses on the synthesis, characterisation and evaluation of the adsorption performance of SDS-modified epoxy resin microspheres for the removal of crystal violet from aqueous solution. The microspheres produced were characterised and then used in a batch adsorption process. The influence of several operational parameters, such as pH, initial dye concentration, adsorbent mass and SDS mass, was investigated. The results show that adsorption primarily follows pseudo-second-order kinetics, suggesting the involvement of strong interactions between the dye and the material's surface. The optimised conditions confirm the potential of epoxy-SDS microspheres as effective adsorbents for the treatment of water contaminated with cationic dyes.

Keywords: microspheres, epoxy resin, SDS, adsorption, crystal violet, cationic dye, water treatment.

