

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

LIMAM Louiza
SALHI Kamilia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie chimique

Fonctionnalisation du polystyrène par l'acide oléique et
application dans l'extraction de la fuchsine basique en
solution aqueuse

Soutenu le 25 /09/ 2018

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------|-----|--------------|--------------|
| Mme ZIANI S | MCB | UAMO, Bouira | Présidente |
| Mme HADIOUCHE D | MCB | UAMO, Bouira | Examinatrice |
| Mme ZAABAR A | MCB | UAMO, Bouira | Examinatrice |
| Mme AITALI S | MCB | UAMO, Bouira | Encadreur |

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université Mohand Akli Oulhadj – Bouira au sein du laboratoire de Génie des procédés. Ce travail doit beaucoup aux nombreuses personnes qui nous ont encouragés, soutenus et confortés. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de nos plus sincères remerciements.

*Nous remercions tout d'abord **Dieu**, le tout puissant, de nous avoir donné la force et le courage pour accomplir ce travail.*

*Nos vifs remerciements vont à Mme **AITALI** pour son encadrement, sa gentillesse, pour ses conseils et de nous avoir guidée pas à pas dans notre travail.*

Nous tenons également à remercier les membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail.

*Nous adressons nos remerciements à tous les membres de laboratoire pour leurs aides tout au long de ce travail. Sans oublier Mme **AOUDJIT** ingénieur au laboratoire de chimie. Un grand merci Mme **S.ZIANI** et M. **I.YAHIAOUI** pour nous avoir aidé à analyser nos échantillons par la DRX.*

Nos profonds remerciements vont à nos familles et surtout nos parents pour leurs soutiens permanents et leurs encouragements.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenus et encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------|-----|
| Liste des tableaux..... | I |
| Liste des figures..... | II |
| Abréviations..... | III |
| Introduction générale..... | 01 |

Chapitre I *Étude bibliographique*

| | |
|---|----|
| I.1 Généralités sur les colorants..... | 04 |
| I.1.1 Définition d'un colorant..... | 04 |
| I.1.2 Utilisation des colorants..... | 04 |
| I.1.3 Classification des colorants..... | 05 |
| I.1.3.1 Colorants anioniques..... | 05 |
| I.1.3.2 Colorants cationiques..... | 06 |
| I.1.3.3 Colorants non ioniques..... | 06 |
| I.1.4 Toxicité des colorants synthétiques..... | 08 |
| I.1.5 Danger des rejets textiles..... | 09 |
| I.1.5.1 Dangers évidents..... | 09 |
| I.1.5.2 Dangers à long terme..... | 10 |
| I.1.6 Procédés d'élimination des colorants..... | 10 |
| I.1.6.1 Procédés chimiques..... | 10 |
| I.1.6.1.1 Les procédés d'oxydation classique..... | 10 |
| I.1.6.1.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)..... | 11 |
| I.1.6.2 Procédés physicochimiques..... | 11 |
| I.1.6.2.1 La coagulation-précipitation..... | 11 |
| I.1.6.2.2 L'échange d'ions..... | 11 |
| I.1.6.2.3 L'adsorption..... | 11 |
| I.2 Méthodes de préparation des films polymériques..... | 11 |
| I.2.1 Précipitation par évaporation du solvant..... | 12 |
| I.2.2 Précipitation thermique..... | 12 |
| I.2.3 Précipitation par évaporation contrôlée..... | 12 |
| I.2.4 Précipitation par immersion..... | 13 |
| I.2.5 Précipitation grâce à une phase vapeur..... | 13 |
| I.3 Composition d'un film polymérique modifiée..... | 13 |
| I.3.1 Le polymère de base..... | 13 |
| I.3.2 Le transporteur (extractant)..... | 14 |
| I.3.3 Le plastifiant..... | 14 |
| I.4 Polystyrènes..... | 14 |
| I.4.1 Propriétés du polystyrène (PS)..... | 14 |
| I.4.2 Synthèse du polystyrène..... | 15 |
| I.4.3 Travaux d'élimination des polluants par le polystyrène..... | 15 |
| I.5 Adsorption..... | 16 |
| I.5.1 Définition de l'adsorption..... | 16 |
| I.5.2 Types d'adsorption..... | 16 |
| I.5.2.1 L'adsorption chimique (chimisorption)..... | 16 |
| I.5.2.2 L'adsorption physique (la physisorption)..... | 16 |
| I.5.3 Mécanisme d'adsorption..... | 17 |
| I.5.4 Modélisation des isothermes d'adsorption..... | 18 |
| I.5.4.1 Isotherme de Langmuir..... | 18 |
| I.5.4.2 Isotherme de Freundlich..... | 18 |
| I.5.4.3 Isotherme de Temkin..... | 19 |

| | |
|---|----|
| I.6 Cinétique d'élimination d'un colorant..... | 20 |
| I.6.1 Méthodes d'extraction..... | 21 |
| I.6.2 Grandeurs caractéristiques de l'extraction..... | 22 |
| I.6.2.1 Coefficient de distribution..... | 22 |
| I.6.2.2 Le rendement d'extraction..... | 22 |
| I.6.2.4 Coefficient de sélectivité..... | 22 |

Chapitre II

Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

| | |
|---|----|
| II.1 Produits utilisés | 29 |
| II.1.1 Polymère de base : Polystyrène | 29 |
| II.1.2 Extractant (Acide Oléique) | 30 |
| II.1.3 Solvant de préparation du polystyrène modifié (Dichlorométhane)..... | 30 |
| II.1.4 Colorant fuchsine basique..... | 31 |
| II.2 Procédures et méthodes d'analyses | 31 |
| II.2.1 Élaboration des films de polymères | 31 |
| II.2.2 Spectroscopie Infra Rouge | 32 |
| II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) | 32 |
| II.2.4 Extraction en système batch | 32 |
| II.2.5 Spectroscopie UV visible | 34 |

Chapitre III

Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1 Caractérisation des membranes | 36 |
| III.1.1 Spectroscopie Infra Rouge..... | 36 |
| III.1.2 Diffraction des rayons X (DRX) | 38 |
| III.2 Optimisation des paramètres d'extraction | 38 |
| III.2.1 Effet de temps d'agitation | 39 |
| III.2.2 Effet de la concentration de l'acide oléique | 39 |
| III.2.3 Effet du pH de la solution | 41 |
| III.2.4 Effet de la vitesse d'agitation | 42 |
| III.2.5 Effet de la concentration du colorant | 43 |
| III.2.6 Effet de la température | 44 |
| III.3 Etude thermodynamiques | 44 |
| III.4 Forme du complexe d'extraction du FB par PS-AO | 47 |
| III.5 Modélisation de l'adsorption du Fuchsine basique su la matrice PS-AE | 48 |
| III.5.1 Modèle de Langmuir..... | 48 |
| III.5.2 Modèle de Freundlich | 49 |
| III.5.3 Modèle de Temkin | 50 |
| III.6 Etude de la cinétique d'élimination de fuchsine basique par la matrice (PS-AO) | 51 |
| III.6.1 Pseudo premier ordre | 51 |
| III.6.2 Pseudo second ordre | 52 |
| III.6.3 Modèle de diffusion externe | 53 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 56 |



Dédicaces

Je dédie ce mémoire:

A mes très chers parents;

A mes adorables frères et sœur;

A toutes mes amies;

A tous mes enseignants;

Et

*Toute la promotion Génie Chimique
2017/2018.*

Louiza



Dédicaces

*Je dédie ce mémoire à:
Mes très chers parents ;*

Mes frères ;

Toutes mes amies ;

Tous mes enseignants ;

Et

Toute la promotion Génie Chimique

2017/2018.

Kamilia

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Travaux d'extractions effectués par le polymère..... | 18 |
| Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques du polystyrène..... | 31 |
| Tableau II.2 : Propriétés physique et chimique de l'acide oléique..... | 32 |
| Tableau II.3 : Propriétés physique et chimique du dichlorométhane..... | 32 |
| Tableau II.4 : Propriétés physiques et chimiques de la fuchsine basique. | 33 |
| Tableau III.1 : Bandes caractéristiques des membranes élaborées..... | 39 |
| Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de l'extraction du colorant (Fuchsine basique) par le polystyrène modifié..... | 54 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I-1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... | 20 |
| Figure II.1 : courbe d'étalonnage..... | 35 |
| Figure II.2: dispositif expérimentale d'extraction..... | 36 |
| Figure III.1 : Spectre infrarouge du polystyrène (PS) seul et modifiée par l'acide Oléique (AO)..... | 39 |
| Figure III.2: Comparaison des Spectres DRX des échantillons; membrane polystyrène PO, O-AO avant et après extraction du colorant Fuchsine Basique (BA)..... | 40 |
| Figure III.3 : Variation du rendement d'extraction du colorant FB en fonction du temps d'agitation à pH=6, T=25°C, [FB]=10ppm, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$ | 41 |
| Figure III-4 : Variation du rendement d'extraction du FB en fonction du temps (A) et du rapport acide oléique /polystyrène (B) à pH= 6, T=25°C, [FB]=10ppm, $v_{agi}=250t/min$ | 42 |
| Figure III.5 : Effet du pH de la solution sur le rendement d'extraction du FB à T=25°C, [FB]=10ppm, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$ | 43 |
| Figure III. 6 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du colorant FB par la matrice PS-AO à pH=6, T=25°C, [FB]=10ppm et $R_{AO/PS}=1,5$ | 44 |
| Figure III.7 : Effet de la concentration des colorants cationique FB sur le rendement d'extraction à pH=6, T=25°C, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$ | 45 |
| Figure III.8: Effet de la température du milieu sur le rendement d'extraction du colorant FB par la matrice PS-AO à pH=6, [FB]=10ppm, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$ | 46 |
| Figure III-9 : variation de $\ln(K_C)$ en fonction de l'inverse de la température (1/T) à pH=6, [FB]=10ppm, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$ | 47 |

| | |
|---|----|
| Figure III.10 : Détermination de la stœchiométrie d'extraction du colorant FB par le AO (le tracé de $\log D$ en fonction de pH_f) à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$ | 48 |
| Figure III.11: Détermination de la stœchiométrie d'extraction du colorant FB par le AO (le tracé de $\log D$ en fonction de $\log [\text{AO}]$) $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$ | 48 |
| Figure III.12: Isothermes d'adsorption Fuchsine basique sur du polystyrène modifié par l'acide oléique à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $R_{\text{AO/PS}}=1,5$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$ | 49 |
| Figure III.13 : Tracé du modèle de Langmuir, la variation de $(1/Q_e)$ en fonction de (C_e) | 50 |
| Figure III.14 : Tracé du modèle de Freundlich, la variation de $\text{Log}(Q_e)$ en fonction de $\text{log}(C_e)$ | 51 |
| Figure III.15 : Tracé du modèle de Temkin, la variation de Q_e en fonction de $\ln(C_e)$ $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $R_{\text{AO/PS}}=1,5$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$ | 52 |
| Figure III.16 : Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre de l'extraction du FB par la matrice PS-AO à différentes rapport d'acide oléique et à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$ | 53 |
| Figure III.17 : Représentation linéaire de la cinétique du pseudo second ordre de l'extraction du FB par la matrice PS –AO à différentes rapport d'acide oléique et à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$ | 54 |
| Figure III.18 : Représentation linéaire du model de diffusion externe à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $R_{\text{AO/PS}}=1,5$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$ | 55 |

Abréviations

A : Constante d'équilibre de liaison, elle correspond à l'énergie maximale de liaison (l/mg).

AO : acide oléique (ppm)

[AO] Concentration de l'acide oléique

(**a/v**): Rapport entre la surface externe d'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

B : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption.

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite

C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg/l)

C_t : Concentration à l'instant **t** du soluté en solution (mg/l)

[**colorant**]_{aq0}: Concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/l).

[**colorant**]_{aq} : Concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse après extraction (mg/l).

[**colorant**]_{org}: Concentration du colorant dans la phase organique (membrane) (mg/l).

D : Coefficient de diffusion

d : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant et des conditions expérimentales (l/mg).

FB : Fuchsine basique

[**FB**] Concentration du colorant fuchsine basique (ppm)

k: Coefficient de diffusion externe ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ;

k_f: Constante de Freundlich.

k_{id} : Constante de diffusion intra particulaire de Weber en ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

k₁: Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

[**M (II)**] : La concentration totale du colorant dans la phase aqueuse en mol/l.

[**M (II)**]_{res} : La concentration totale du colorant dans le polymère en mol/l.

PS : Polystyrène

q_e: Capacité d'adsorption en (mg/g).

q_m: Constante représentant la capacité maximale d'adsorption, dépendant des conditions expérimentales (mg/g)

R: Le rendement de l'extraction

α_{M1/M2} : Coefficient de sélectivité.

Introduction générale

Les rejets industriels contenant des produits toxiques sont devenus de plus en plus préoccupants ce qui a entraîné une large prise de conscience et qui a conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées [1]. Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inévitables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement.

Parmi les effluents aqueux, ceux qui proviennent des industries textiles, papeteries et alimentaires. Une fois les colorants de ces rejets dissolvent dans l'eau, ils seront difficiles à traiter car la grande majorité des colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rendent plus stables et difficiles à être biodégradables [2].

A cet égard, plusieurs méthodes de purification et de traitement ont été proposées. Cependant l'industrie cherche toujours des remplacements aux techniques traditionnelles de séparation et de récupération des colorants organiques notamment l'extraction liquide-liquide.

Pour pouvoir éliminer ces colorants, l'extraction liquide-liquide en tant que telle n'est pas suffisante. Pour des raisons économiques et écologiques, une technique innovatrice a été développée pour pouvoir éliminer toutes traces de ces molécules, appelée extraction solide-liquide. Son intérêt est d'allier certains avantages de l'extraction liquide-liquide à ceux que présente l'adsorption [3]. L'incorporation des molécules d'extractant sur des polymères macromoléculaires est un phénomène que l'on met à profit au cours de ces dernières années pour réaliser des membranes à inclusions. Il est nécessaire d'améliorer ses performances cinétiques, physiques et thermodynamiques en jouant sur un certain nombre de paramètres comme l'interface d'échange, les cycles de traitements, la température et la vitesse d'agitation [4].

L'objectif essentiel visé dans ce travail est l'élaboration des films membranaires à base de polystyrène modifié par un acide oléique comme extractant en vue d'extraction de la fuchsine basique en solution aqueuse.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres

Le premier est consacré à une revue bibliographique qui traitent des généralités sur les colorants synthétiques et leur toxicité, les méthodes de synthèse des membranes, puis une synthèse bibliographique des travaux de recherche dédiés à l'élimination des polluants organique et inorganiques par les matériaux à base du polystyrène.

Les dispositifs expérimentaux, les méthodes d'analyse ainsi que les procédures expérimentales utilisées pour la préparation du polystyrène modifiée et l'extraction de la fuchsine basique ont fait l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats et discussions obtenus relatifs à la caractérisation des films polymériques, l'étude de l'extraction de la fuchsine basique en solution aqueuse par la matrice PS-AO et l'étude cinétique et thermodynamique d'extraction.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui récapitule l'ensemble des résultats les plus concluants et des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] N. Djebbari, A. Benkerrou. « Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène », Mémoire de Master. Université de Bejaia (2016).
- [2] B. Khalfaoui, Abd-S. H. Meniai, et R. Borja. "Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds", J. Chem. Tech.Biotechnol. 64 (1995) 153-156
- [3] A. Warshawsky, JRadiatRes, Trans. Inst. Min. metal, 83 (1974) 101.
- [4] S.Aitali. « Amélioration des Propriétés Extractives. Des Résines Imprégnées. Etude et Application », Université de Farhat Abbas de Setif.(2007).

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1 Généralités sur les colorants

Les colorants sont utilisés depuis le début d'humanité, ils ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Ces derniers sont des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. Un jeune chimiste anglais William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant en 1856 ; ce colorant devient célèbre sous l'appellation de 'mauve'. Actuellement, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés. Ces colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, par le fait qu'ils présentent une plus grande permanence et plus grande brillance

I.1.1 Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements (auxochromes) qui lui permettent sa fixation.

I.1.2 Utilisation des colorants

Nombreux produits industriels peuvent être colorés, parmi les principales industries qui utilisent les colorants il y a [1]:

- ✚ l'industrie textile, fourrure, cuir ;
- ✚ l'industrie des matières plastiques ;
- ✚ l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques ;
- ✚ l'imprimerie (encres, papier) ;
- ✚ l'industrie pharmaceutique ;
- ✚ l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- ✚ l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- ✚ diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

I.1.3 Classification des colorants

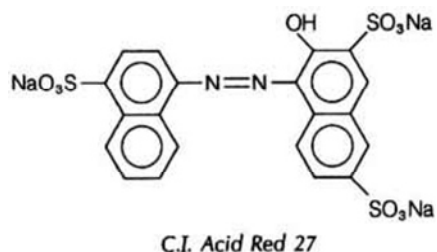
Selon la structure et la charge des molécules, les colorants sont classés en trois grandes classes: anioniques, cationiques et non ioniques.

I.1.3.1 Colorants anioniques

Cette classe de colorant contient les colorants acides, directs et réactifs :

a- Colorants acides

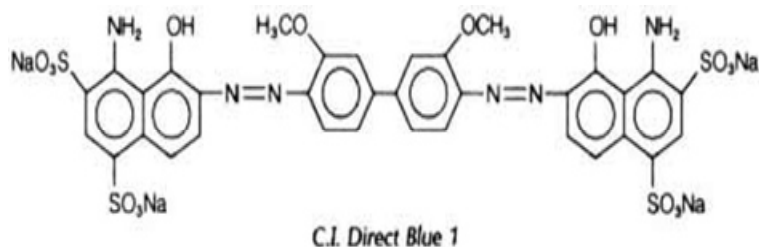
Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupement chromophore (responsable de l'effet de la coloration) et d'un ou plusieurs groupements sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [2].



b- Colorants directs

Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau.

Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques. Une affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution



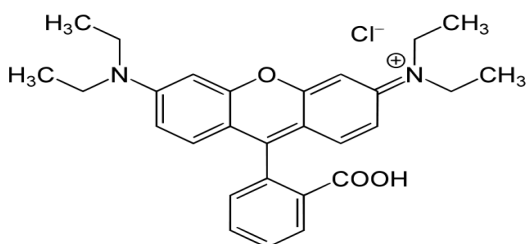
c- Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente des colorants. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive qui assure la formation d'une liaison covalente avec les fibres par réaction :

- soit avec les groupes hydroxy de la cellulose.
- soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide [2].

I.1.3.2 Colorants cationiques

Appelés aussi basiques, le plus souvent les colorants cationiques contiennent un groupement amine quaternaire. Les colorants cationiques sont des cations colorés. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient une coloration très stable après la diffusion du colorant dans les fibres [3,4]. Exemple :

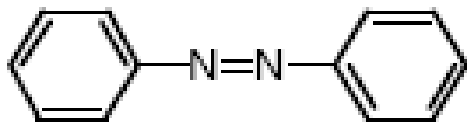


Rhodamine B

I.1.3.3 Colorants non ioniques

a) Colorants azoïques insolubles

C'est des colorants caractérisés par la présence, au sein de leur molécule, d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [4,5].



b) Colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles qui doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation [6].

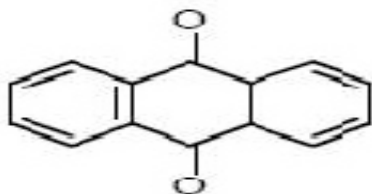
c) Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Le xanthène se dissout bien dans des solvants comme le benzène, l'éther di éthylique ou le chloroforme, mais assez mal dans l'éthanol et pas du tout dans l'eau. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines et comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression [7,8].



d) Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [6].



I.1.4 Toxicité des colorants synthétiques

La toxicité et le danger des colorants sur l'environnement a fait l'objet de plusieurs recherches, effectuées sur les organismes aquatiques ainsi que les mammifères. Selon l'étude de Kate Li [9] le colorant jaune dispersé, qui est un colorant azoïque, augmente le risque d'avoir la tumeur de foie chez les rats mâles et femelles, les cancers hématopoïétiques chez les souris femelles et les tumeurs du poumon chez les souris mâles.

Une étude effectuée sur la comparaison des doses létales médianes DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [10]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales [11,12]. La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [13]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [14,15]. L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines, la liaison azo est la portion la plus fragile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450) [10]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères [16]. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne ou levure [17]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [18]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par

digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre les produits plus toxiques que ceux de départ.

Le principal risque d'absorption des colorants contenant des amines aromatiques, est le contact avec la peau car les amines aromatiques sont liposolubles. Il existe également un risque considérable d'absorption par voie respiratoire. Celle-ci peut se produire par inhalation de vapeurs, encore que la plupart de ces amines soient peu volatiles à température ordinaire, ou de poussières provenant de produits solides. Le cancer des voies urinaires (en particulier de la vessie), le risque d'intoxication aigüe qui peut produire des effets nocifs sur les globules rouges, la sensibilisation de la peau mais aussi des voies respiratoires, tous ces effets pathologiques sont dus à ces amines aromatiques.

I.1.5 Danger des rejets textiles

I.1.5.1 Dangers évidents

- Les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel, sous l'action des microorganismes. Ces ions introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aquatique via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [19].

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielles et colorations anormales. Wilmott et al [20] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.1.5.2 Dangers à long terme

- Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [21]. Cette persistance dépend de la réactivité chimique, on trouve que : Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques, la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [22]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation ; amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés. Les sous-produits de chloration (SPC) sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [23].

I.1.6 Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique [24].

I.1.6.1 Procédés chimiques

I.1.6.1.1 Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou en absence de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées

pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile [24].

I.1.6.1.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Ces méthodes sont en plein développement depuis environ trois décennies. Ces techniques de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [25].

I.1.6.2 Procédés physicochimiques

I.1.6.2.1 La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation par l'ajout de cations trivalents, tels Fe³⁺ ou Al³⁺ [26].

I.1.6.2.2 L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [27].

I.1.6.2.3 L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. C'est un phénomène de surface qui regroupe plusieurs mécanismes tels que la complexation à la surface du solide, la diffusion et l'échange ionique, permettant à des molécules ou atomes (adsorbats) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant) [28].

I.2 Méthodes de préparation des films polymériques

Une variété de polymère peut être utilisée pour la synthèse des membranes. L'objectif est alors de mettre en forme le matériau au moyen de la technique la plus adéquate afin d'obtenir une structure de membrane ayant une morphologie adaptée à une application spécifique. La technique

la plus couramment utilisée dans le cas des polymères est l'inversion de phase. C'est un procédé par lequel un polymère passe de façon contrôlée d'un état liquide à un état solide. Cette technique réunit différentes techniques comme l'évaporation du solvant, la précipitation thermique, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion [32,34].

1.2.1 Précipitation par évaporation du solvant

La précipitation par évaporation de solvant est la technique la plus simple pour préparer des membranes par inversion de phase. Dans cette méthode un polymère est dissous dans un ou plusieurs solvants et la solution du polymère est déposée sur un support approprié, par exemple une plaque de verre (boîte pétri) ou un textile, qui peut être poreux ou non poreux. Le solvant est évaporé dans une atmosphère inerte, afin d'exclure toute trace de solvant, ce qui conduit à la formation d'une membrane dense homogène [33,34]. C'est la technique qu'on a utilisée pour préparer nos membranes à base de polystyrène.

1.2.2 Précipitation thermique

Ce procédé permet la préparation de membranes à partir d'un système binaire; constitué d'un polymère et d'un diluant. La particularité de cette technique repose alors sur le fait que le diluant est un solvant du polymère à température élevée et un non-solvant à basse température. Souvent, le diluant utilisé possède un haut point d'ébullition. Le point de départ est une solution de polymère homogène à température élevée. Cette solution est alors déposée sur un support et ensuite refroidi afin d'induire une séparation de phase et une solidification. Le diluant, emprisonné dans la matrice polymère lors de la séparation de phase et la solidification, peut ensuite être éliminé par extraction avec un solvant et ceci afin d'obtenir des membranes de microfiltration [35,36].

1.2.3 Précipitation par évaporation contrôlée

Dans cette technique, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant. Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son évaporation provoque une augmentation des concentrations en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane [37].

1.2.4 Précipitation par immersion

La précipitation par immersion consiste à déposer une solution de polymère (polymère + solvant) sur un support approprié, puis de l'immerger dans un bain de coagulation contenant un non-solvant. Le solvant diffuse dans le bain de coagulation alors que le non-solvant diffuse dans le film. Après une période donnée, l'échange entre le solvant et le non-solvant est allé suffisamment loin pour que la solution devienne thermodynamiquement instable et qu'une démixtion (formation de plusieurs phases) ait lieu. Finalement un film solide polymère avec une structure asymétrique est obtenu [38].

1.2.5 Précipitation grâce à une phase vapeur

C'est l'échange entre le solvant et le non-solvant qui donne la précipitation. L'évolution de la composition suivie dans le cas d'une séparation de phases induite par une vapeur de non-solvant sera semblable à celle d'une simple précipitation par immersion, avec une cinétique plus lente [39].

I.3 Composition d'un film polymérique modifiée

Les membranes polymères sont de la famille des membranes d'affinité contenant des complexants spécifiques appliquées à la séparation et à la récupération d'ions métalliques et des molécules organiques. Ces membranes ont un bon potentiel pour une utilisation dans le traitement des effluents et des rejets industriels, actuellement, ces systèmes sont considérés comme des systèmes simples, propres et non consommateurs d'énergie.

Ces membranes sont composées d'un polymère thermoplastique pour permettre le maintien mécanique de la membrane, d'un plastifiant pour fournir l'élasticité et d'un complexant pour assurer la reconnaissance moléculaire et le transport facilité des ions.

1.3.1 Polymère de base

Le polymère de base joue un rôle très important dans la force mécanique des membranes. Les polymères qui composent les membranes polymères sont du type thermoplastique. Le choix des polymères de base revient au fait qu'ils ont un caractère presque gel qui aide à piéger les molécules complexantes (extractant).

1.3.2 Transporteur (extractant)

L'extraction et le transport dans les membranes polymère sont généralement accomplis par un transporteur qui est essentiellement un agent complexant, un échangeur d'ions, le complexe transporteur, métal formé se stabilise dans la membrane et facilite le transport d'ions métalliques à travers cette dernière [40]. Les réactions chimiques entraînées dans le transport par les membranes polymère sont les mêmes que celles de l'extraction par solvant. Les transporteurs utilisés dans ces membranes sont généralement commerciaux, ils peuvent être basiques, acides, ou neutres.

1.3.3 Plastifiant

Les plastifiants sont des molécules petites ou de moyennes tailles, non volatils qui sont incorporées par différents moyens mécaniques entre les macromolécules pour diminuer les forces de liaison qui les associent et apporter de la souplesse au film polymère. Les plastifiants agissent particulièrement sur la souplesse du film. En effet, un film trop mou, change facilement et trop rapidement de forme alors qu'un film trop dur pourrait s'écailler au moindre choc.

I.4 Polystyrènes

Les polystyrènes sont des homopolymères du styrène ou des copolymères à forte teneur en styrène, ce sont tous des matériaux amorphes. La transition vitreuse de l'homopolymère est voisine de 100 °C.

Il existe trois types de polystyrènes :

- polystyrène "cristal", ainsi appelé en raison de son aspect transparent
- polystyrène "choc" caractérisé par l'ajout de plastifiants ou de Caoutchouc (butadiène)
- polystyrène expansé ou extrudé(PSE) est obtenu à partir d'un mélange de polystyrène et de gaz, qui donne un matériau léger de couleur blanche [41].

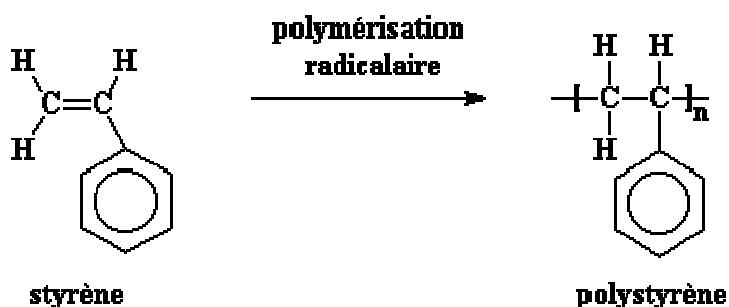
I.4.1 Propriétés du polystyrène (PS)

La fragilité et un module de Young élevé sont les caractéristiques des PS standard. La possibilité d'être utilisé jusqu'à -40 °C caractérise les PS choc. La stabilité dimensionnelle est excellente. Le PS standard non coloré est dit cristal à cause de sa transparence. Le PS est compatible avec les produits alimentaires si la mise en œuvre n'a pas dégradé le polymère ; en

effet une température élevée provoque la dépolymérisation du PS, d'où une odeur et un goût prononcés. Les hydrocarbures et les acides concentrés font gonfler le PS et le dissolvent. La combustion est très facile et dégage des fumées noires et grasses. Les Polystyrènes sont de bons isolants électriques [41].

I.4.2 Synthèse du polystyrène

Le polystyrène est fabriqué par polymérisation radicalaire, à partir du monomère styrène. L'équation de la réaction est la suivante [41] :



I.4.3 Travaux d'élimination des polluants par le polystyrène

Le caractère résistant du polystyrène, amène les chercheurs à les utiliser dans le domaine de séparation et d'extraction des polluants organiques et inorganiques. Dans le tableau suivant, on représente les principaux travaux d'extraction effectués par ce polymère.

Tableau I.1 : Travaux d'extractions effectués par le polystyrène :

| Auteurs références | Complexant /extractant | Les éléments retenus, extrait |
|---------------------------|---|---|
| C. Lou et al [42] | dibutylphthalate (DBP) et sodium dodecylsulfonate (SDS) | Les colorants dispersés (jaune 1, 9 et 49, orange 1 et 3, rouge 17 et marron 1) |
| R-S. ZHAO et al [43] | β -Cyclodextrine | Colorant rhodamine B |
| R. Ahmad et al [44] | Alumine | Colorant d'amarante |
| A.M. Al-Sabagh et al [45] | Sulfate d'acétylène | Colorant Rouge Congo |
| H.Boukhalfa et al [46] | P, P'-di (2-éthylhexyle) | Acide plutonium(IV) |

| | | |
|--------------------------|--|---|
| | acide méthylène diphosphonique (DIPEX) | |
| K. Buruga et al [47] | Nanotubes d'halloysite (HNT) | traitement des effluents de l'usine de pâtes et de papier |
| A.B. Kanagare et al [48] | N, N, N', N'-tétra- (2-éthylhexyl) thiodiglycolamide | Palladium (Pd) |
| J. Ríos-Gómez et al [49] | Papier filtre | Anti inflammatoire Méthadone |
| M. F. Bari et al [50] | Cyanex 272 | Métaux lourds Cu (II), Zn (II), Fe (III) et Ni (II) |

I.5 Adsorption

I.5.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [51]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.5.2 Types d'adsorption

I.5.2.1 L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont supérieures à 40 Kcal/mole [52].

I.5.2.2 L'adsorption physique (la physisorption)

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies

relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit à basses températures et pour des énergies allons de 10 à 40 Kcal/mole [52].

I.5.3 Mécanisme d'adsorption

En général, le mécanisme d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se décompose en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données. Dans le cas d'un adsorbant poreux placé au sein du fluide. L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite un passage ces étapes :

- ✓ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✓ Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

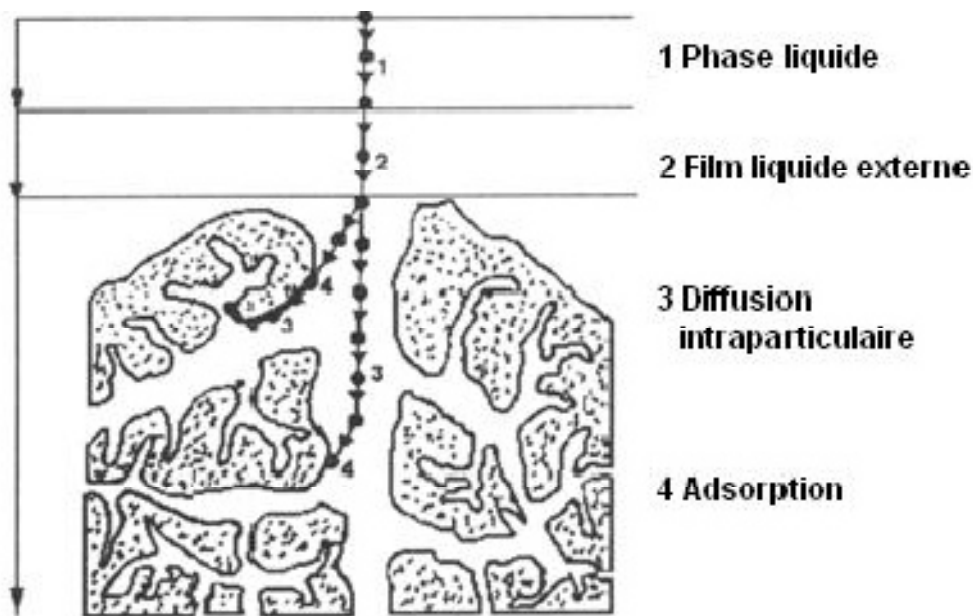


Figure I.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [53].

I.5.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles (Brunauer Emmett et Teller (B.E.T), d'Elovitch, de Temkin, de Kislev, de Langmuir, et de Freundlich). Dans la littérature les modèles les plus utilisés dans l'élimination des colorants sont les modèles de Langmuir, Temkin et de Freundlich.

I.5.4.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes la plus utilisée parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) [52].

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{Eq I-1})$$

Où

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g)

q_m : Constante représentant la capacité maximale d'adsorption, dépendant des conditions expérimentales (mg/g).

K_L : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant et des conditions expérimentales (l/mg).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonner à l'origine ($1/K_L q_m$).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Eq I-2})$$

I.5.4.2 Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. L'équation empirique de Freundlich est largement utilisée pour la représentation

pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption. Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Il peut être décrit par l'équation suivante [52] :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq I-3})$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

k_f : Constante de Freundlich.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_f \quad (\text{Eq I-4})$$

La constante « n » est toujours inférieure à 1 dans le cas d'adsorption, l'adsorption est d'autant plus forte quand « n » est faible.

En pratique aux concentrations plus élevées et souvent aussi aux basses concentrations, il se manifeste des écarts entre les valeurs expérimentales de q_e et celles prévues par les équations de Freundlich.

I.5.4.3 Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption décroît linéairement en fonction du recouvrement dû aux interactions adsorbant- adsorbat et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme d'énergie de liaison jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale [54].

L'équation de Temkin s'écrit comme suite :

$$q_e = A \ln(B \times C_e) \quad (\text{Eq I-5})$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée sous forme :

$$q_e = A \ln(B) + A \ln(C_e) \quad (\text{Eq I-6})$$

Ou : A : La constante d'équilibre de liaison, elle correspond à l'énergie maximale de liaison (l/mg).

B : La constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption, qui est donnée par la relation suivante :

$$B = \frac{RT}{b}$$

I.6 Cinétique d'élimination d'un colorant

En général, le mécanisme d'élimination des colorants par adsorption ou bien extraction sur un matériau peut être supposé inclure les quatre étapes suivantes [55]:

1) *Diffusion libre en volume* : la migration du colorant de la solution vers la surface de l'adsorbant.

2) *Diffusion dans le film*: la diffusion du colorant de la couche limite à la surface de l'adsorbant.

3) *Diffusion dans les pores ou diffusion intraparticulaire*: le transport du colorant à la surface vers l'intérieur des pores de la particule solide.

4) Réaction chimique : adsorption du colorant sur un site actif de la surface du matériau par échange d'ion, complexation et / ou chélation.

Les modèles cinétiques les plus largement utilisés dans la littérature pour modéliser les procédés d'adsorption et d'élimination des polluants organiques et inorganiques sont:

a) **Selon la réaction**, le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo second ordre

- Le modèle de Pseudo-premier ordre (Lagergren) [56] basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide-solide. Il est généralement applicable durant les 30 premières minutes du phénomène d'adsorption. Ce modèle peut être exprimé selon l'équation.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,302} \times t \quad (\text{Eq I-7})$$

Où k_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}),

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

t : temps (min).

- Le modèle du pseudo-second ordre est également basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption [57]. L'expression du modèle du pseudo-second ordre est la suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq I-8})$$

Où k_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

b) selon la diffusion, il y a Deux modèles : diffusion externe et diffusion interne ou intra-particulaire

✓ La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire [58].

$$q_t = k_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{Eq I-9})$$

Avec :

k_{id} : constante de diffusion intra particulaire de Weber en ($\text{mg/g min}^{1/2}$). ;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

La représentation de q_t en fonction de $t^{0.5}$ permet de calculer la constante de vitesse k_{id} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

✓ Pour que la diffusion externe des espèces soit l'étape limitante, les résultats de l'extraction de la fuchsine basique par la matrice PS-AE peuvent être présentés par cette équation

$$\ln \frac{c_t}{c_e} = -K_f \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{Eq I-10})$$

Avec :

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm.s^{-1}) ;

$\frac{A}{V}$: Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

I.6.1 Méthodes d'extraction

Il existe deux méthodes d'extraction et de séparation qui sont :

✚ Système batch

Cette méthode consiste à mettre une solution aqueuse (à pH donnée) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire en contact avec une quantité d'un adsorbant fonctionnel. Le mélange est soumis à une agitation pendant un temps bien déterminé et à une température donnée. L'évolution de la concentration de la phase et suivie en fonction de temps.

✚ Système sur colonne

L'adsorbant est placé dans une colonne, ou il formera un lit bien tassé, puis on fait écouler une solution aqueuse (à pH donné) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire pendant

un temps bien déterminé, un débit donnée, des prélèvements successifs.

I.6.2 Grandeurs caractéristiques de l'extraction

I.6.2.1 Coefficient de distribution

C'est le rapport de la concentration de toutes les espèces du soluté dans chaque phase :

$$D = \frac{[colorant]_{pol}}{[colorant]} \quad (\text{Eq I - 11})$$

D : coefficient de distribution.

$[colorant]_{pol}$: Concentration totale du colorant dans le polymère en mol/l.

$[colorant]$: Concentration totale du colorant dans la phase aqueuse en mol/l.

Si $D \gg 1$; une extraction importante (transfert de la majeure partie de la substance dans la phase solide).

Si $D \ll 1$; une faible extraction.

I.6.2.2 Le rendement d'extraction

C'est une grandeur utile dans le plan pratique, elle est définie par :

$$R = \frac{\text{nombre de moles extraites}}{\text{nombre de moles totales}} \cdot 100 \quad (\text{Eq I-12})$$

$$R = \frac{[colorant]_{pol}}{[colorant]} \cdot 100 \quad (\text{Eq I-13})$$

R: Le rendement de l'extraction, il est compris entre le 0 et le 100.

I.6.2.4 Coefficient de sélectivité

Il est défini comme étant le rapport des coefficients de distribution de deux métaux à séparer

$$\alpha_{M1/M2} = D_{M1}/D_{M2} \quad (\text{Eq I-14})$$

Références bibliographiques

- [1] **M. Crep**, Dermatoses, Professionnelles aux colorants. DMT, Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 565 (2004)565-576.
- [2] **J.-J. Donzé**, Colorants textiles, Technique de l'ingénieur : K350 v1, 1988.
- [3] **J. Cachot**, Effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur les stades précoces de poissons modèles, Université Bordeaux 1 Ecole Doctorale Sciences et Environnements, 2013.
- [4] **DEPA**, Danish Environmental Protection Agency, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [5] **I. Bouzaida, C. Ferronato, J. M. Chovelon, M. E. B. Rammah, J. M. Herrmann**, Photocatalytic Degradation Of Reactive Yellow 23 In Aqueous Solutions Containing Tio₂ Suspensions, Journal de la Société Chimique de Tunisie, 14(2012) 29-38.
- [6] **N. Lamri**, Elimination du colorants orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Master, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [7] **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**, Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. Cancer Research. 39 (1979) 4412-4417.
- [8] **D. Kornbrust, T. Barfknecht**, Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays. Environmental Mutagenesis, 7 (1985) 101-120.
- [9] **K. Li, J. Beaumont, S. M. Sandy, L. Zeise**, Evidence on the carcinogenicity of C.I. disperse yellow 3, California Environmental Protection Agency, OEHHA, 2012.
- [10] **S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak**, Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge, Bioresource Technology, 98 (2007) 1057-1066.
- [11] **H.O. Ilgaard, L. Frost, J. Galster, O. C. Hansen**, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, Danish Environmental Protection Agency, (2000) 147- 278 .
- [12] **S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter**, Optimization of adsorption isotherm models for the prediction of basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, Journal colloid interface science, 280 (2004) 322-333.
- [13] **F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang**, Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, journal hazardous materials, B81 (2001) 167-177.
- [14] **D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. Weber, V. Weber**, Chemisorption of

phenols and acids on TiO₂ surface, *Applied Surface Science*, 167(2000) 51–58.

[15] **J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau, Phorate**, Terbufos Adsorption onto Four Tropical Soils, *Colloids and Surfaces A*, 240 (2004) 55-61.

[16] **G.P. Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao**, Adsorption of methomyl on marine, sediments, *Colloids and Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264 (2005) 179–186.

[17] **K. Kwasniewska, Bull**, Biodegradation of crystal violet (hexamethyl-p-rosaniline chloride) by oxidative red yeasts, *Environmental Contamination and Toxicology*, 34 (1985) 323-330.

[18] **S.J. Culpa, F.A. Beland, R.H. Heflich, R.W. Benson, L.R. Blankenship, P.J. Webb, P.W. Mellick, R.W. Trotter, S.D. Shelton, K.J. Greenlees, M.G. Manjanatha**, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation Research*, 506–507 (2002) 55–6.

[19] **S.E. Manahan**, *Environmental chemistry*, Edition 6. Lewis publisher, U.S.A, 1994.

[20] **N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson**, *The biotechnology approach to colour removal from textile effluent*, *Journal of society of dyers and colorist banner*, 114 (1998) 38-41.

[21] P. Cooper, *Color in dyestuff effluent*, the society of dyers and colorists, Oxford: Aden Press, 1995.

[22] **A. EL Allaoui, F. RhaziFilali, B. Oumokhtar, J. Ibijbjen**, Evaluation de la toxicité aigue du colorant (Rhodamine B) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc, *Science Lib Editions Mersenne*, 3(2011) 2111-4706.

[23] **C. Christin, A. Bruneau**, Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999), Une gestion de l'eau responsable, Pour garder notre monde en santé, La gestion de l'eau au Québec, ISBN : 2-89494-203-6, 1999.

[24] **F. Benamraoui**, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Sétif : Université de Ferhat Abbas, 2014.

[25] **O. Joseph**, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon, 2009.

[26] **I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay**, Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.

[27] **T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam**, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.

[28] **F. Benamraoui**, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à

partir des résidus de l'agriculture. Memoir Master, Université de Ferhat AbbasSetif,2014.

[29] **R. W.Baker**, Membrane Technology and Applications, John Wiley et Stone Ltd, Chichester, Englend, 2nd Edition, 2004.

[30] **D.Voet, J.O.Voet,Biochimie**, John Wiley et Sons Inc, Espagne, 2^{ème} Edition, 2005.

[31] **R.Wehter, W.Gehring**, Biologie et Physiologie animales, France, 23^{ème} Edition, 1999.

[32] **M.Mulder**, Basic principles of membrane Technology, Centre of Membrane Science and Technology University of Netherlands, Holland,1991.

[33] **M. Yoshida, H .Miyashita**, Drying Behavior of Polymer Solution Containing Two Volatile Solvents, Chemical Engineering Journal, 86 (2002)193-98.

[34] **R. W.Baker**, Membrane Technology and Applications, Mcgraw-Huill, New York, 2000.

[35] **G. T. Caneba, D. S. Soong**, Polymer Membrane Formation through the Thermal-Inversion Process. 1. Experimental Study of Membrane Structure Formation, Macromolecules18 (1985) 2538-2545.

[36] **G. T. Caneba, D. S. Soong**, Polymer Membrane Formation through the Thermal-Inversion Process. 2. Mathematical Modeling of Membrane Structure Formation. Macromolecules 18 (1985) 2545-2555.

[37] **J. C. Jansen, M. Marialuigia, O. Cesare, M. Raniero, G. A. Ranieri, E.Drioli**, Rheological Evaluation of the Influence of Polymer Concentration and Molar MassDistribution on the Formation and Performance of Asymmetric Gas Separation Membranes Prepared by Dry Phase Inversion,Polymer46 (2005)1366-1379.

[38] **K. Boussu, Vandecasteele, C. Van der B. Bruggen**, Study of the Characteristics and the Performance of Self-Made NanoporousPolyethersulfoneMembranes, Polymer47 (2006) 3464-3476.

[39] **M.J. Han, D. Bhattacharyya**, Changes in Morphology and Transport Characteristics of Polysulfone Membranes Prepared by Different Demixing Conditions, Journal of Membrane Science 98 (1995)191-200.

[40] **D. L. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, D. Spas Kolev**, Extraction and transport of metal ions and small organic Compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), Journal of Membrane Science, 281 (2006) 7–41.

[41] **M. Carrega**.Aide-mémoire Matières plastiques. 2^{ème} édition, 2009.

[42] **L.Chaoyan, W.Can, Z.Kai,G. Dandan, Lei Jiang, L.Yang, Z.Yan**.Graphene-coated polystyrene-divinylbenzene dispersive solid-phase extraction coupled with supercritical fluid

chromatography for the rapid determination of 10 allergenic disperse dyes in industrial wastewater samples, *Journal of Chromatography*, 550 (2018) 45-56.

[43] **R.S. Zhao, X.J. Kang, J.J. Deng**, Preparation of β -Cyclodextrin modified Polystyrene Nanofiber and Its Application in the Extraction of Rhodamine B, *International Conference on Materials Science and Engineering Application (ICMSEA) and International Conference on Mechanics, Civil Engineering and Building Materials (MCEBM)*, ISBN: 978-1-60595-448-6, 2017.

[44] **A. Rais, K. Rajeev**, Adsorption of Amaranth Dye onto Alumina Reinforced Polystyrene, *Clean – Soil, Air, Water, Journal of recommendation service*, 39 (2011) 74–82

[45] **A.M. Al-Sabagh, Y.M. Moustafa, A. Hamdy, H.M. Killa, R.T.M. Ghanem, R.E. Morsi**, Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption, *Egyptian Journal of Petroleum*.xxx(2017)xxx-xxx.

[46] **B. Hakim, D.S. Peterson, E. R. Gonzales, C.L. Tulley-Cordova, S. Tarimala, S.D. Ware**, Extraction of plutonium using DIPEX immobilized in polystyrene thin films, *Reactive and Functional Polymers*. 113 (2017) 31–39.

[47] **K. Buruga, J. T. Kalathi, K. Ki-Hyun, Y. Sik Ok, D. Boukhvalov**. Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification. *Chemistry*, 61(2018) 169-180.

[48] **A.B. Kanagare, K.K. Singh, K.K. Bairwa, R. Ruhela, V.S. Shinde, M. Kumar, A.K. Singh**. Dithiodiglycolamide Impregnated XAD-16 Beads for Separation and Recovery of Palladium from Acidic Waster, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(2013) 5400–5406.

[49] **J. Ríos-Gómez, R. Lucena, S. Cárdenas**. Supported polystyrene membranes for thin film microextraction, *Microchemical Journal* 133 (2017) 90–95

[50] **M.F. Bari, M.S. Hossain, I. M. Mujtaba, Jd. Shamsul Baharin, H. Kamaruddin**, Simultaneous extraction and separation of Cu (II), Zn (II), Fe (III) and Ni (II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*. 95 (2009) 308–315

[51] **Y.J.M. Montgomery**, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Edition. *Journal Wiley & Sons*, New York, 1985.

[52] **B. Gouarir**. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. *Mémoire, Université de Constantine 1*, 1996.

[53] **W.J. Weber, B.M. Vanvliet**, Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire 1.1992.

- [54] **D. Landolt**, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechnique et *universitaire romandes*, thèse, France, 2003.
- [55] **J.L. Cortina, N. Miralle, M. Angular**, Solvent Impregnated Resins containinigDi(2-ethylhexyl)phosphoric Acid II. Study of the Distribution Equilibria of Zinc(II), Cu(II) and Cd(II), solvent extraction ion exchange, 12 (1994) 371-391.
- [56] **J.L. Cortina, R.M. Kautzmann, R. Gliese, C.H. Sampaio**, Extraction studies of aurocyanide using Macronet adsorbents: physico-chemical characterization, Reactive and functional polymer, 60 (2004) 97–107.
- [57] **L. Liberti, R. Passino**, Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Dekker, New York, 1977.

Chapitre II

Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

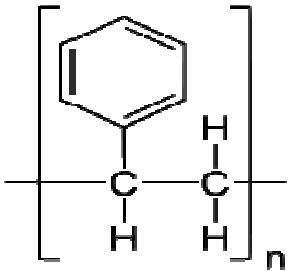
Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir: les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation des films du polystyrène, les techniques d'analyse ainsi que les modes opératoires suivis pour l'étude de la préparation des films du polystyrène modifié de même que les méthodes expérimentales pour l'élimination de ce colorant (fuchsine basique) par adsorption sur un polymère modifié par l'acide Oléique. .

II.1 Produits utilisés

II.1.1 Polymère de base : Polystyrène

Le polymère utilisé dans la préparation de nos membranes est le Polystyrène, un produit fourni par all Plast. Sa formule chimique et ses propriétés physicochimiques sont regroupés dans le tableau II.1.

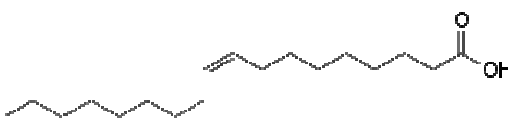
Tableau II.1: Propriétés physiques et chimiques du polystyrène

| | |
|--|--|
| Structure moléculaire |  |
| Masse volumique (g/cm ³) | 1,04 |
| Indice de réfraction | 1,57–1,60 |
| solubilité | Dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques |
| Température de transition vitreuse Tv (°C) | 100 |

II.1.2 Extractant (Acide Oléique)

Comme extractant, nous avons utilisé un complexant de nature acide, l'ensemble de ses caractéristiques sont données dans ce tableau.

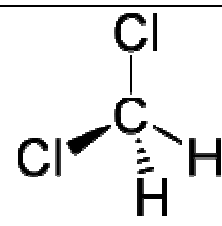
Tableau II.2 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide oléique

| | |
|---------------------------------------|--|
| Structure chimique |  |
| Formule brute | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Masse molaire (g/mol) | $282,4614 \pm 0,0174$ |
| T° de fusion (°C) | 13,4 |
| T° d'ébullition (°C) | 360 |
| Solubilité | dans l'eau : nulle. Soluble dans l'éthanol, le benzène, le chloroforme, l'éther |
| Masse volumique (g.cm ⁻³) | 0,898 |

II.1.3 Solvant de préparation du polystyrène modifié (Dichlorométhane)

Le dichlorométhane est utilisé comme solvant de solubilisation du polymère de base et de l'acide oléique.

Tableau II.3 : Propriétés physiques et chimiques du dichlorométhane

| | |
|-----------------------|---|
| Structure chimique |  |
| Formule brute | CH_2Cl_2 |
| Masse molaire (g/mol) | $84,933 \pm 0,005$ |
| T° de fusion (°C) | -95,1 |
| T° d'ébullition (°C) | 40 |

| | |
|---------------------------------------|---------|
| Solubilité (g.l ⁻¹) | 13 à 20 |
| Masse volumique (g.cm ⁻³) | 1,33 |

II.1.4 Colorant fuchsine basique

C'est un colorant cationique, il est soluble dans l'eau, ces propriétés sont illustrées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Propriétés physiques et chimiques de la fuchsine basique.

| | |
|-----------------------------|--|
| Structure moléculaire | |
| Formule moléculaire | C ₂₀ H ₂₀ ClN ₃ |
| Masse moléculaire | 337,846 g mol ⁻¹ |
| Point de fusion °C | 235 °C |
| solubilité dans l'eau (g/l) | 2650 mg/l d'eau à 25 °C |

II.2 Procédures et méthodes d'analyses

II.2.1 Élaboration des films de polymères

Les membranes ont été élaborées en suivant le protocole cité dans la littérature [1]. Une quantité de 0,2 gramme du polymère de base (polystyrène) est dissoute dans un volume de 10 ml de dichlorométhane sous agitation magnétique. D'autre part, on fait dissoudre une quantité appropriée d'un complexant (acide oléique) dans le solvant (dichlorométhane), Le mélange obtenu est mis en forme dans une boîte pétri de 9 cm de diamètre, le solvant est évaporé sous une pression atmosphérique à la température ambiante, le film obtenu après évaporation se colle parfaitement sur la boîte pétri.

II.2.2 Spectroscopie Infra Rouge

C'est une méthode d'analyse qualitative, elle est très utilisée en chimie organique dans le but d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée [2,3]

Nos échantillons sont à l'état solide ; films (membranes).

L'analyse des films est faite avec des cellules spécifiques. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque FT/IR-4200 à transformé de fourier.

II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX est non destructive, une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Cette méthode est couramment employée pour distinguer clairement les matériaux amorphes des matériaux cristallins. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. On obtient ainsi une courbe $I = f(2\theta)$ qu'on appelle spectre de diffraction des rayons X [4,5].

Nos échantillons ont été analysés par un diffractomètre model PHILLIPS X pert (Analytical, System MPD) équipé d'une anticathode de cuivre. Les diffractogrammes sont acquis dans les conditions habituelles d'utilisation ($U=50$ kV, $I= 100$ mA) et suivant un angle 2θ de 10 à 80° , avec un pas compris entre $0,01$ et $0,04^\circ$ et des temps de comptage compris entre 2 et 10 s en fonction des informations requises.

II.2.4 Extraction en système batch

Toutes les expériences de l'extraction ont été effectuées dans un système batch des échantillons de 4cm^2 de membrane sont mis en contact avec des solutions de colorant de 50 ml de volume à un pH fixe. Le mélange est soumis à une agitation magnétique et des prélèvements de la phase aqueuse sont effectués en fonction du temps Pour la détermination du rendement d'extraction (E) ainsi que le coefficient de distribution (D). Les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible. Les valeurs des concentrations obtenues sont déterminées par la courbe d'étalonnage (figure II.1).

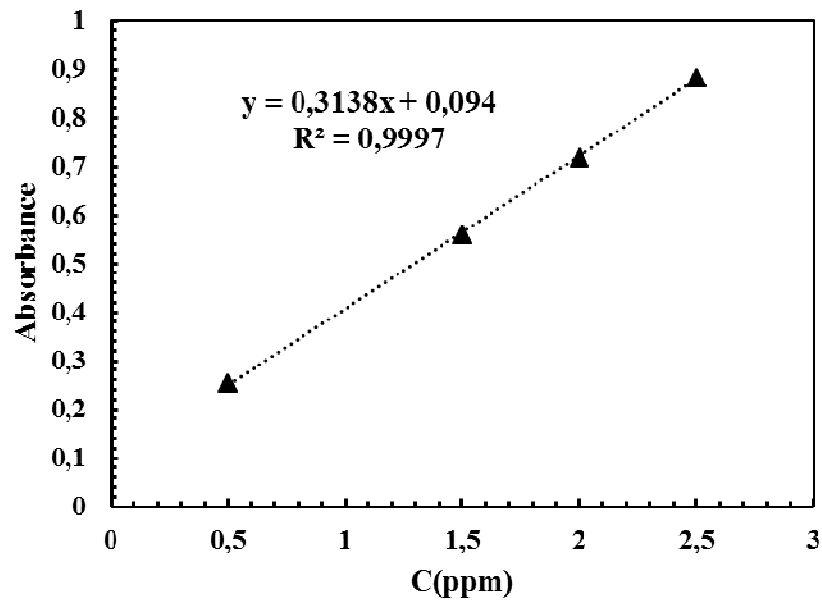


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique à $\lambda=547$ nm.

Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH- mètre digital.

E et D sont calculés en utilisant les équations suivantes.

$$E(\%) = \frac{[colorant]_{aq0} - [colorant]_{aqt}}{[dcolorant]_{aq0}} \times 100 \quad \text{II-1}$$

$$D = \frac{[colorant]_{org}}{[dye]_{aq}} \quad \text{II-2}$$

Avec :

$[colorant]_{aq0}$: concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/l).

$[colorant]_{aq}$: concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse après extraction (mg/l).

$[colorant]_{org}$: concentration du colorant dans la phase organique (membrane) (mg/l).



Figure II.2: Dispositif expérimentale d'extraction de la Fuchsine basique en solution aqueuse par le polystyrène activé avec l'acide Oléique.

II.2.5 Spectroscopie UV visible

La spectrophotométrie UV Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Le dosage des colorants a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de marque Spectro Scan 50, UV-VIS spectrometer, la longueur d'onde maximale de la fuchsine basique est de 547 nm.

Références bibliographique

- [1] **S.Aitali, O. Kebiche-Senhadji, L.Mansouri, M.Benamor**, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering* 33 (2012) 38 – 46
- [2] **S. Aitali, O. Kebiche-Senhadji, M. Benamor**, Performance of an acidic extractant (D2EHPA) incorporated in IM used for extraction and separation of Methylene Blue and Rhodamin B. Vol. 7, No. 6 (2016) 521-537.
- [3] **S. Aitali, O. Kebiche-Senhadji, F. Hammache, M. Benamor**, Equilibrium and kinetic modeling of acid dye removal from aqueous solution by polymer inclusion membrane (PIMs). (2014)
- [4] **S.J.Hawel**, Atomic absorption spectrometry. Theory, design and application Ed Elsevier, (1991).
- [5] **L. C .Tomas**, Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compound. Ed Com Heyden. London (1974).

Chapitre III

Résultats et discussions

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats de caractérisation (IR et DRX) des membranes et les résultats d'extraction du colorant cationique (fuchsine basique) par des membranes polymères à base du polystyrène contenant de l'acide Oléique comme extractant. L'étude d'extraction réunit l'optimisation des paramètres d'extraction des colorants, la modélisation de l'extraction par les isothermes Freundlich, Langmuir et Temkin et la cinétique d'extraction.

III.1 Caractérisation des membranes

III.1.1 Spectroscopie Infra Rouge

L'analyse infra rouge est faite pour spécifier les groupements fonctionnels des films polymériques élaborés et de comprendre éventuellement la nature des liaisons formées entre les deux constituants qui forme la membrane PS-AO.

Les spectres IR des films de polystyrène vierge (PS) et du polystyrène modifié par l'acide Oléique (AO) sont présentés dans la figure III.1. Cette dernière montre quel plus grand nombre des bandes observées dans les deux spectres sont semblables. Ces pics sont caractéristiques des liaisons C-C, C=C, -C-C-H et des CH₃ qui forment les deux composés.

Les pics qui différencient les deux spectres (PS et PS-AO) sont observés vers 1250 et 980 cm⁻¹ qui correspondent aux groupements C=O et -C-OH cm⁻¹ respectivement, ces derniers sont caractéristiques de l'acide oléique (AO). Le spectre de du polystyrène modifié par l'acide oléique ne présente aucune nouvelles bande différentes à celles des constituants seules, ce qui signifie que les forces lions ces derniers sont faible de type van der waals.

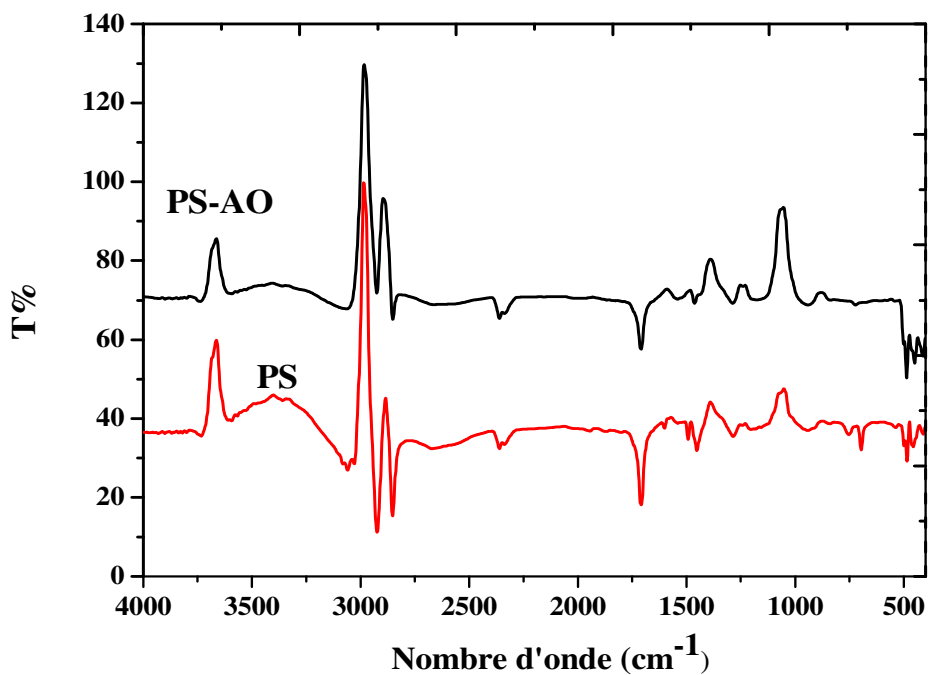


Figure III.1 : Spectre infrarouge du polystyrène (PS) seul et modifiée par l'acide Oléique (AO)

Tableau (III.1) : Bandes caractéristiques des membranes élaborées

| Polymère | Valeur du pic (cm ⁻¹) | Liaison / Groupement |
|--------------|-----------------------------------|----------------------|
| PS Vierge | 3675 | CH ₃ |
| | 3400 | C-H |
| | 2962 | C-H |
| | 2934 | C-H |
| | 2841 | C-H |
| | 2386 | C-H |
| | 1697 | C=C |
| | 1464 | CH ₂ |
| | 1064 | C=C-H |
| | 900 | C=C |
| | 760 | C-H |
| PS-AO | Mêmes groupements en plus de : | |
| | 3610 | O-H |
| | 1710 | C=O |
| | 1250 | C=O |
| | 980 | -C-OH |

III.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but de comprendre d'avantage la manière de fixation des colorants sur les membranes élaborées, nous avons fait appel à la caractérisation DRX.

La figure III.2 montre une comparaison entre les spectres des membranes Polystyrène (PS), Colorant, PS-AO avant et après extraction. La DRX révèle que les colorants étudiés est de nature cristalline. Les spectres des membranes PS, PS-AO, PS-AO-FB indiquent la présence d'un pic large au voisinage de l'angle ($2\theta = 20$ degré) ceci veut dire que ces membranes sont amorphe. Le fait que le spectre de PS-AO après extraction reste amorphe est expliqué par le fait que le colorant ne modifie pas la structure interne du polymère.

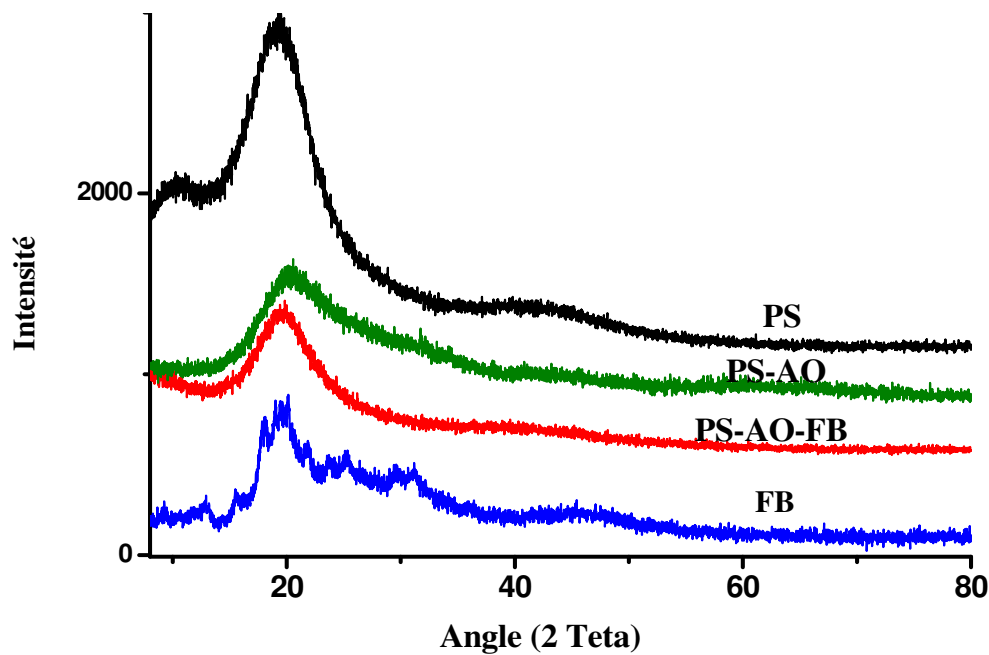


Figure III.2: Comparaison des Spectres DRX des échantillons; membrane polystyrène PO, PO-AO avant et après extraction du colorant Fuchsine Basique (FB)

III.2 Optimisation des paramètres d'extraction

L'extraction du colorant par le film (PS –AO) est affectée en fonction de plusieurs paramètres comme, le temps d'agitation, le pH, la concentration initiale du colorant, le rapport d'AO/PS, la vitesse d'agitation et la température du milieu aqueux.

III.2.1 Effet de temps d'agitation

Afin d'optimiser le temps d'extraction des colorants (FB) par la matrice PS-AO, nous avons suivi le rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation durant 3 heures de temps. L'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Fuchsine basique (FB)

par la membrane PS-AO est présenté par le courbe de la figure III.3, cette dernière montre que le rendement de l'extraction augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à atteindre un palier à 120 minutes. Au début du processus (temps inférieur à 10 minutes) l'augmentation est très rapide, Au-delà de cette valeur l'augmentation se ralentie jusqu'à 120 minutes puis se stabilise pour former un palier.

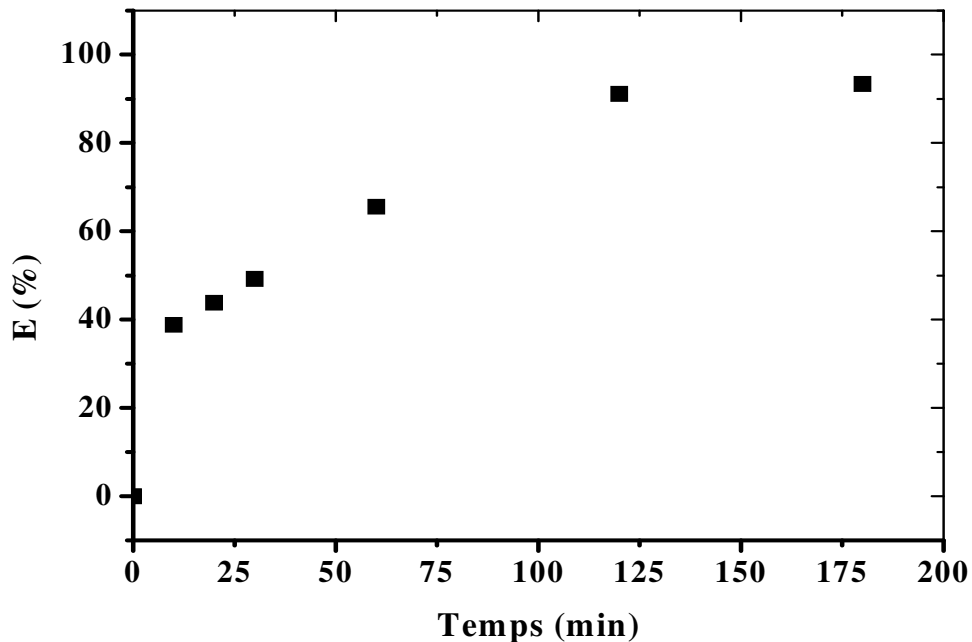


Figure III.3 : Variation du rendement d'extraction du colorant FB en fonction du temps d'agitation à pH=6, T=25°C, [FB]=10ppm, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$.

III.2.2 Effet de la concentration de l'acide oléique

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'acide oléique, nous avons fait varier le rapport AO/PS de R=0,5 à R=1,5. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.4.B. L'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation du rapport de l'extractant/polymère (AO/PS). Puis atteint un maximum vers un rapport de 1,5, le rendement enregistré à ce niveau est de 93,36%.

Selon la figure III.4.A, l'extraction du colorant avec un rapport de 1,5 est plus rapide durant les premières minutes du processus.

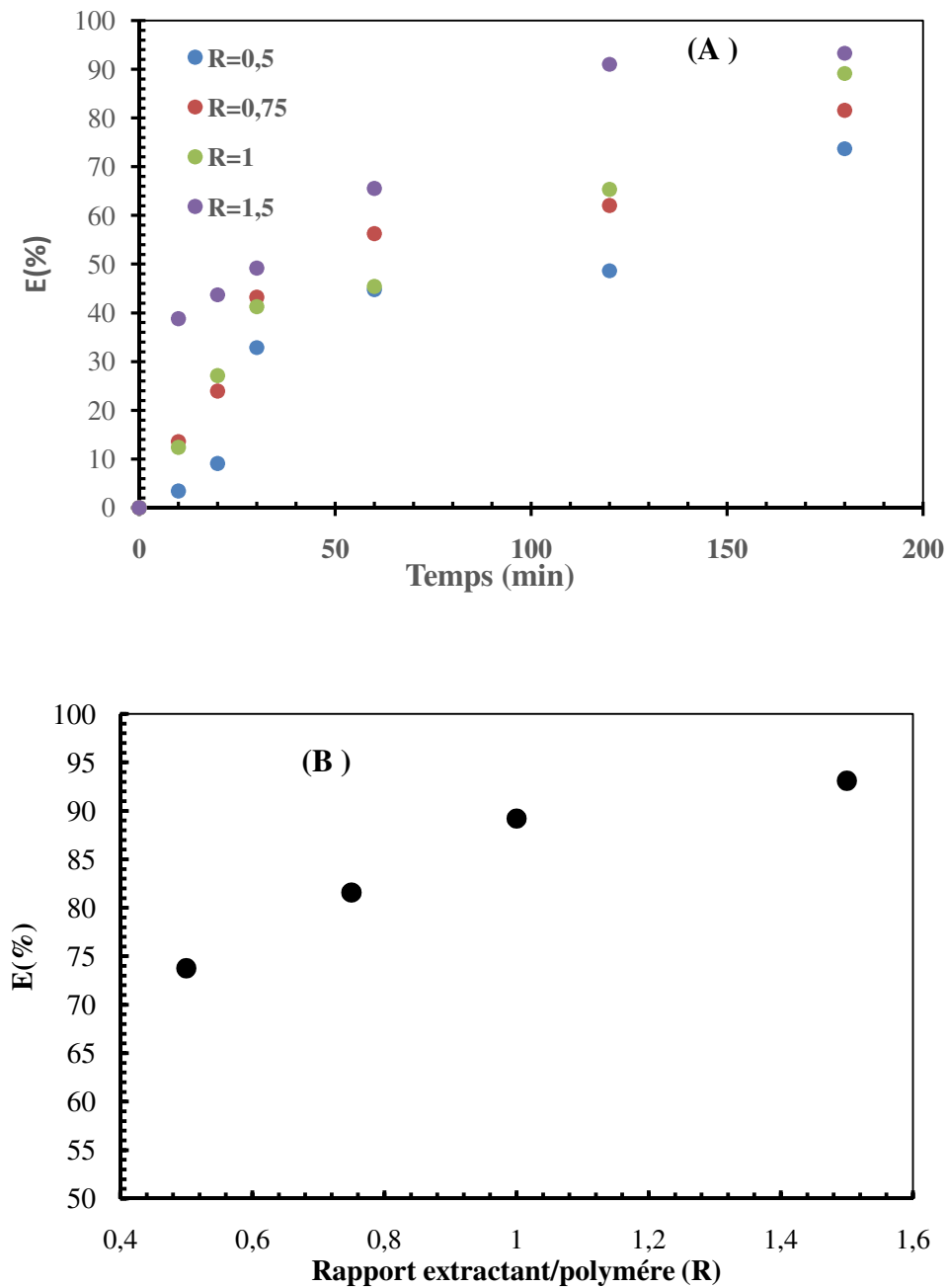


Figure III.4 : Variation du rendement d'extraction du FB en fonction du temps (A) et du rapport acide oléique / polystyrène (B) à pH= 6, T=25°C, [FB]=10ppm, $v_{agi}=250t/min$.

III.2.3 Effet du pH de la solution

Le pH de la solution aqueuse est l'un des paramètres importants pour le contrôle du processus de l'extraction des colorants. Le pH d'un milieu contrôle le mouvement des charges

électrostatiques qui sont portées à la fois par les molécules ionisées (colorants) et les charges de la surface de la membrane, qui provient de l'extractant.

L'effet du pH de la solution aqueuse sur le rendement d'extraction du colorant FB en solution aqueuse est réalisé en faisant varier le pH de 2 à 9, pendant que, le rapport de l'acide oléique et la concentration du colorant, la vitesse d'agitation ainsi que la température sont maintenues constantes. Les résultats présentés dans la figure III.5 montrent que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH de la solution et atteint un maximum (93,36 %) à pH= 6 puis une diminution du rendement est observée au-delà de cette valeur.

De plus en mesurant les pH finaux des solutions aqueuses après chaque extraction, nous avons constaté que la concentration des protons (H^+) libérés augmente en fonction des pH initiaux de ces solutions [1,2, 3].

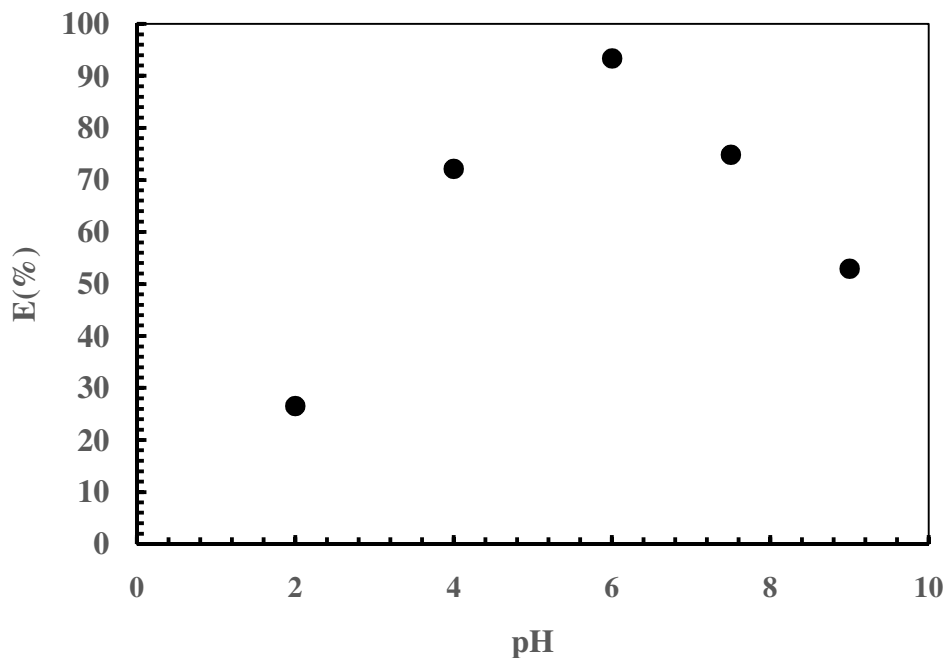


Figure III.5 : Effet du pH de la solution sur le rendement d'extraction du FB à $T=25^{\circ}C$, $[FB]=10ppm$, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$.

III.2. 4 Effet de la vitesse d'agitation

Les figures (III. 6(A et B)) illustrent la variation du rendement d'extraction en fonction du temps et en fonction de la vitesse d'agitation. Dans l'étude de ce paramètre, nous avons fait varier la vitesse d'agitation entre 200 et 500tour/minute.

Les courbes de la figure III.6(A) obtenues montrent que, durant les premières 20 minutes d'extraction, la vitesse d'extraction du colorant FB est lente dans le cas de faibles vitesses d'agitation et devient de plus en plus rapide. De plus, ces résultats indiquent que l'extraction augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation puis atteint un maximum à 250t/mn. Une diminution du rendement est observée au-delà de cette valeur, cette diminution est expliquée par la diminution de l'extraction causée par l'augmentation de la turbulence.

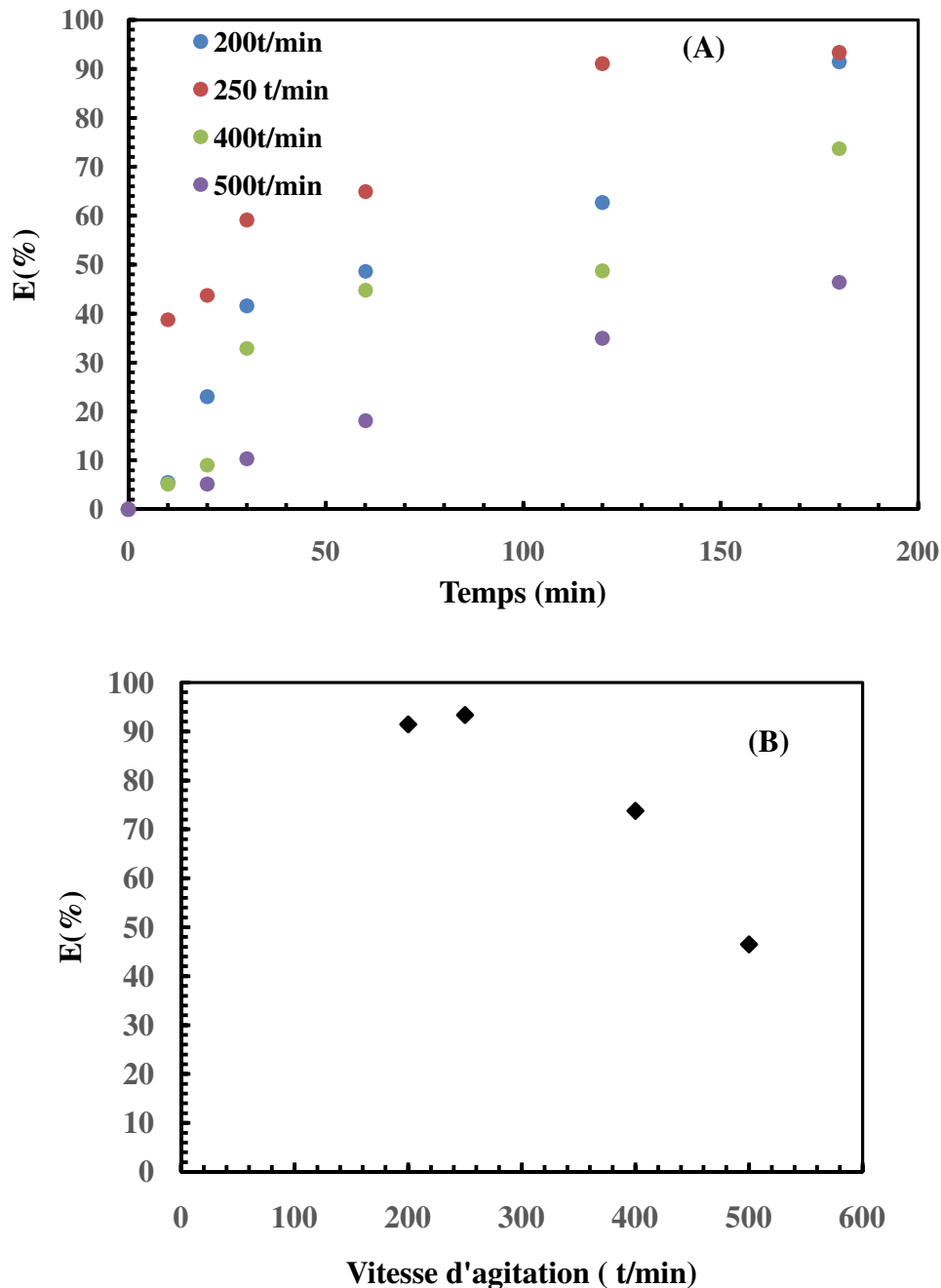


Figure III. 6 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du colorant FB par la matrice PS-AO à pH=6, T=25°C, [FB]=10ppm et $R_{AO/PS}=1,5$.

III.2.5 Effet de la concentration du colorant

Ce paramètre nous a permis de déterminer la capacité de rétention d'une membrane. Nous avons étudié la capacité de rétention d'une membrane de 4cm^2 de surface. La variation de la concentration du colorant dans des conditions optimales a été réalisée dans l'intervalle [10 – 45 ppm].

Il est confirmé dans la figure III.7 que l'extraction du colorant cationique FB atteint son sommet à 10 ppm (93%) puis il diminue légèrement (87 %) jusqu'à la concentration de 35ppm, pour la concentration de 45ppm la membrane ne retient que 50% du colorant utilisé.

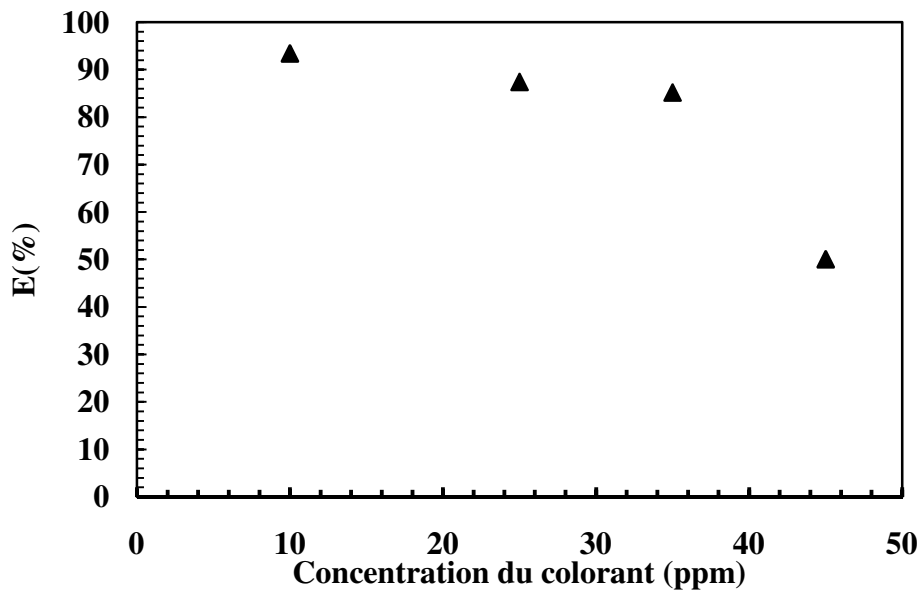


Figure III.7 : Effet de la concentration des colorants cationique FB sur le rendement d'extraction à pH=6, T=25°C, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250\text{t/min}$.

III.2.6 Effet de la température

En faisant l'extraction dans les conditions optimisées auparavant pour des températures allant de 25 à 50°C. La température de la solution aqueuse est maintenue constante par un système thermostaté durant 3 heures. Les résultats de la figure III.8 montrent que le rendement de l'extraction de la fuchsine basique est optimal à la température ambiante 25°C au-delà de cette valeur, on observe une diminution du rendement d'extraction. Ce phénomène indique que la réaction d'extraction est exothermique, le même type d'extraction a été obtenu dans l'extraction du colorant basique bleu de méthylène par le tri acétate de cellulose modifié par un acide phosphorique DEHPA [1]

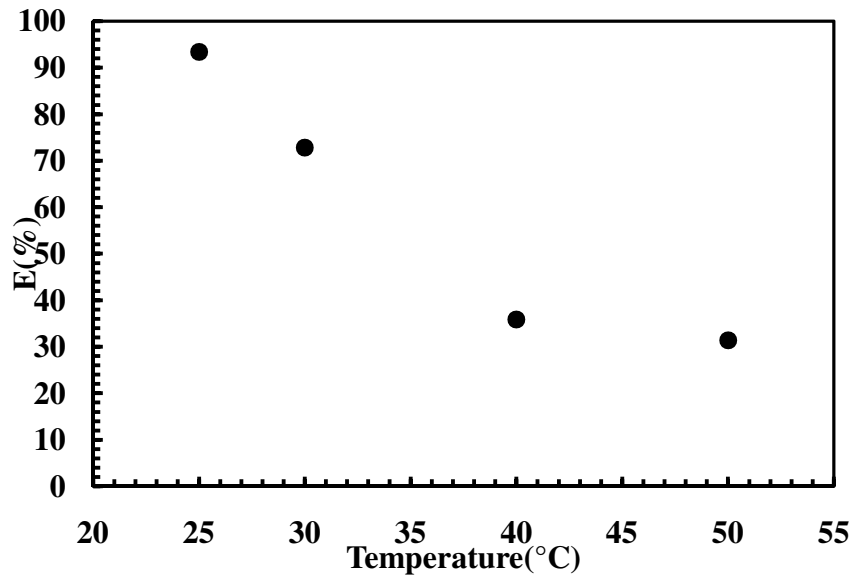


Figure III.8: Effet de la température du milieu sur le rendement d'extraction du colorant FB par la matrice PS-AO à pH=6, [FB]=10ppm, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250t/min$.

III.3 Etude thermodynamiques

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivants:

L'énergie libre donnée par la relation de Gibbs ΔG° (kj/mol) est reliée à la constante d'équilibre K_c par l'équation de van'thoff [4], nous permet de calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° :

L'équation est la suivante

$$\Delta G^\circ = -R.T.Ln(K_c) \quad (\text{Eq III-1})$$

L'énergie libre est aussi reliée à l'entropie ΔS (j/mol.k), à l'enthalpie ΔH° (Kj/mol) et à une température T (K).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{Eq III-2})$$

Où: R : constante des gaz parfaits (8.314j/mol. K).

La constante d'équilibre K_c peut être calculée par cette relation:

$$K_c = C_{A0}/C_e \quad (\text{Eq III-3})$$

Les équations (2) et (3) donnent :

$$-R.T.ln. (K_c) = \Delta H^\circ - T \Delta S \quad (\text{Eq III- 4})$$

$$\Rightarrow \ln K_c = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S/R \quad (\text{Eq III- 5})$$

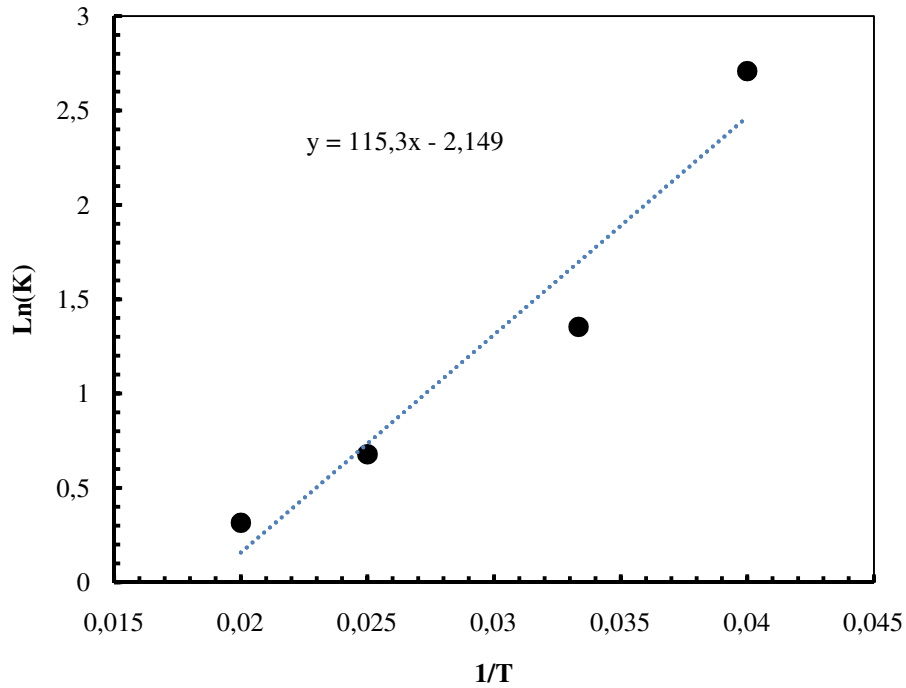


Figure III.9 : variation de $\text{Ln}(K_C)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) à $\text{pH}=6$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $R_{\text{AO/PS}}=1,5$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées par la pente et le point d'intersection de la droite $\text{Ln}(K_C)$ en fonction de ($1/T$) et l'axe des ordonnées de la figure III.9, les valeurs obtenues sont :

$$\Delta H^\circ = -959,19 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S = 17,83 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G^\circ = -17,75 \text{ kJ/mol}$$

Les valeurs négatives de ΔH° et ΔG° suggèrent que le processus d'extraction du colorant cationique (FB) par les membranes contenant l'acide oléique est spontané et exothermique. La valeur positive de ΔS° montre l'augmentation de l'ordre à l'interface solide-liquide. Les mêmes constatations ont été observées lors de l'extraction du bleu de méthylène par le CTA-DEHPA [5].

III. 4 Forme du complexe d'extraction du FB par PS-AO

La détermination du complexe extrait par le polystyrène modifié est effectuée en utilisant la méthode des pentes, c'est-à-dire le tracé des courbes $\log D = f(\text{pH}_f)$ et $\log D = f([\text{HL}])$ (figures III. 10, III.11), les courbes sont des droites de forme

$$\text{Log } D = m \text{ pH}_f + (m+n) \log [\text{AO}]_{\text{org}} + \log K_{m,n} \quad (\text{III-6})$$

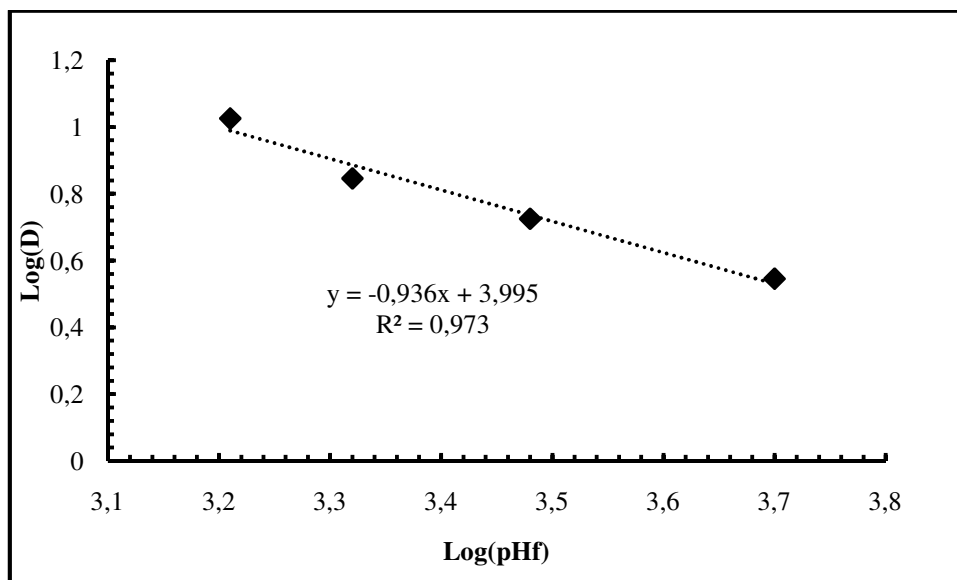


Figure III.10 : Détermination de la stœchiométrie d'extraction du colorant FB par le AO (le tracé de $\log D$ en fonction de pH_f) à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$.

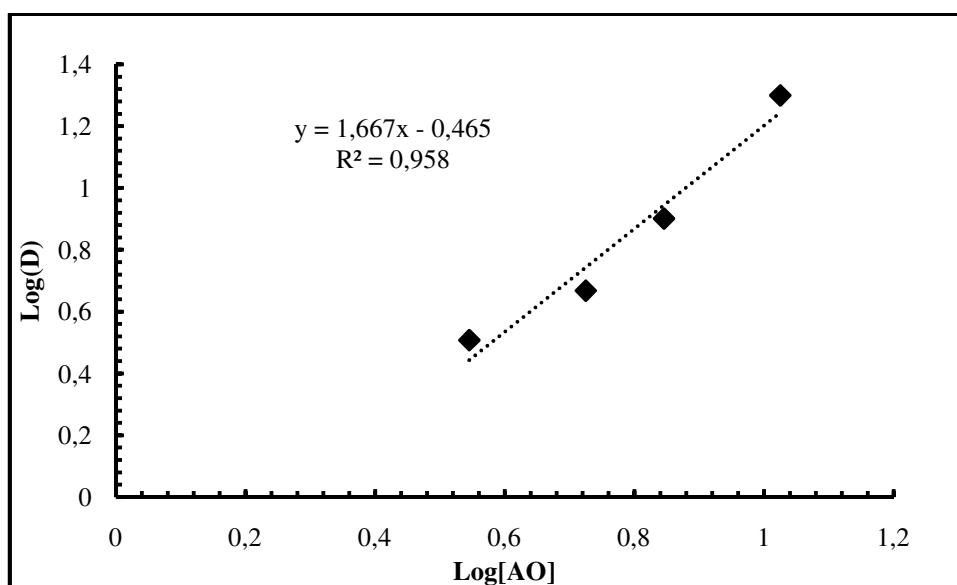
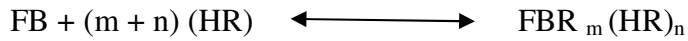


Figure III.11 : Détermination de la stœchiométrie d'extraction du colorant FB par le AO (le tracé de $\log D$ en fonction de $\log [\text{AO}]$) $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$.

À partir des pentes des droites $D = f(\text{pH}_f)$ ($m = 1$ (exactement 0,94)) et $\text{Log } D = f([\text{HL}])$ ($m + n = 2$ (exactement 1.667)). Nous avons déterminé la formule du complexe (AO-FB) formé, puis nous avons proposé le mécanisme donné par l'équation suivante :



Avec : $m = 1$ et $n = 1$.

Ce résultat suggère que la fuchsine FB est extraite par la matrice (PS-AO) sous forme : **FBR(HR)**

III.5 Modélisation de l'adsorption du Fuchsine basique sur la matrice PS-AE

L'isotherme d'adsorption (Langmuir, Freundlich, ...) est une relation entre les quantités d'adsorbât fixées à l'équilibre (q_e) et les concentrations correspondants à l'équilibre (C_e).

La figure suivante représente l'isotherme d'adsorption de la fuchsine basique sur le polystyrène modifié par l'acide oléique, la courbe q_e en fonction de C_e obtenue montre que l'isotherme est de type L, ce dernier est associé habituellement à une adsorption ionique en solution à une faible compétition avec les molécules du solvant [6]

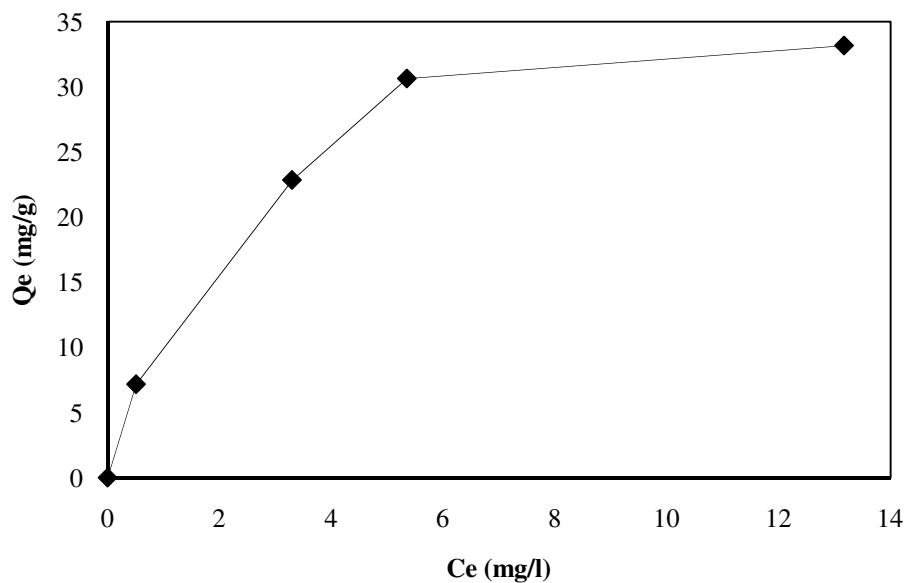


Figure III.12: Isotherme d'adsorption de la Fuchsine basique sur du polystyrène modifié par l'acide oléique à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{R}_{\text{AO/PS}}]=1,5$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$.

III.5.1 Modèle de Langmuir

L'équation linéaire de l'expression de l'isotherme de Langmuir est de forme :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Eq III-7})$$

q_m : capacité d'adsorption maximale théorique (mg/g).

K_L : constante de Langmuir (l/mg).

La représentation de cette équation est donnée dans la figure III.13. Celle-ci indique une bonne linéarité $R^2=0,9941$, q_m et K_L obtenue sont égales à 38,76mg/g et 0,0245 respectivement.

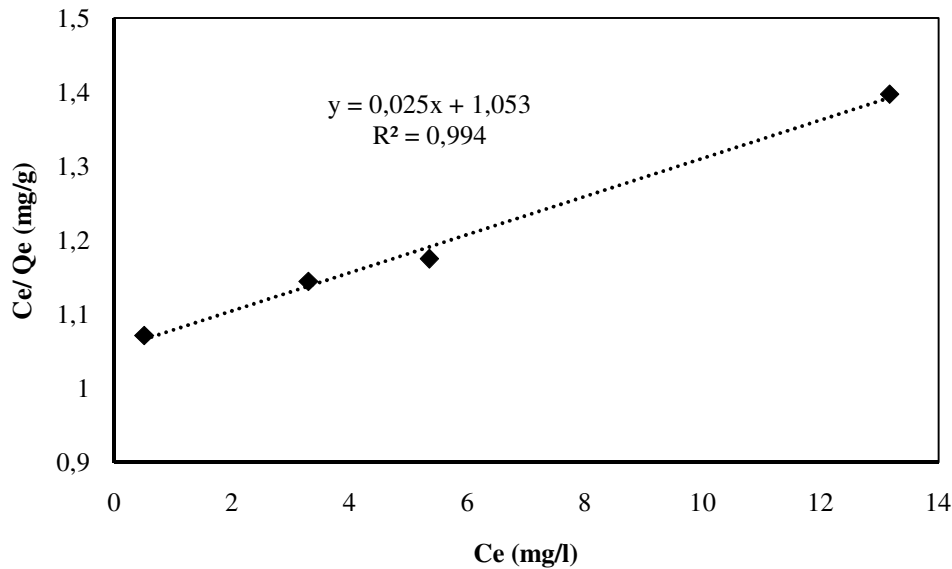


Figure III.13 : Tracé du modèle de Langmuir, la variation de (C/Q_e) en fonction de (C_e)

III.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich s'applique à l'adsorption sur des surfaces hétérogènes avec interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle suppose que l'énergie d'adsorption décroît exponentiellement au remplissage des sites actifs dans l'adsorbant [7].

L'équation linéaire de l'expression de l'isotherme de Freundlich est de forme.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (\text{Eq III- 8})$$

Avec :

q_e : concentration du colorant adsorbée par unité de masse de la membrane (mg/g).

C_e : concentration du colorant à l'équilibre dans la solution (mg/l).

K_f : constante l'adsorption de Freundlich liée à la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

n : constante adimensionnelle, qui peut être utilisée pour expliquer le type de l'isotherme et l'intensité d'adsorption entre la concentration du soluté et de l'adsorbant, respectivement.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable [7].

Les paramètres K_f et n sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\log q_e = f(\log C_e)$ (Eq III-8)

Les valeurs des constantes obtenues à partir de la figure (III.14) sont ; $n= 1,13$ qui indique que l'adsorption est de type physique et $k_f= 1,207$;

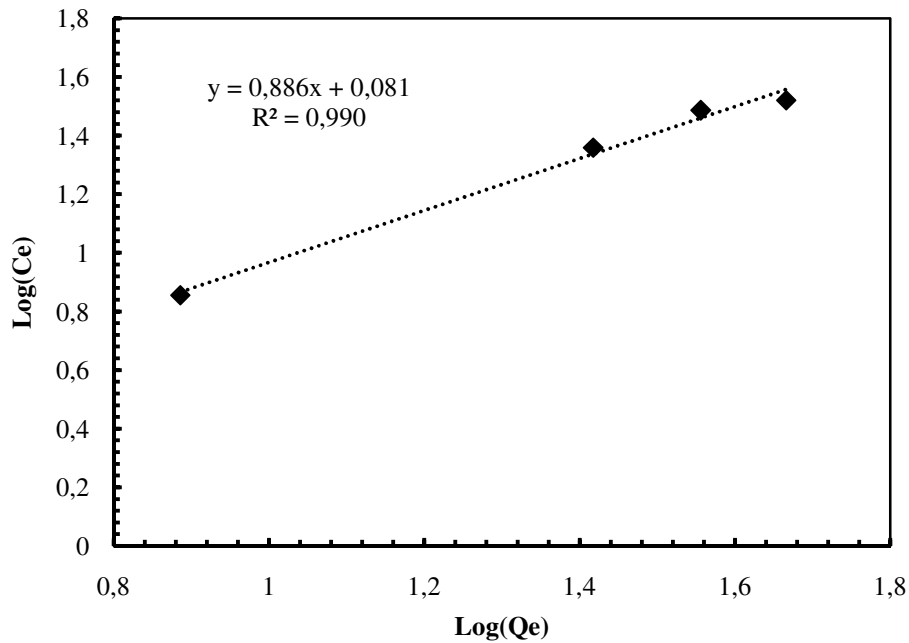


Figure III.14 : Tracé du modèle de Freundlich, la variation de $\text{Log}(Q_e)$ en fonction de $\text{log}(C_e)$

III.5.3 Modèle de Temkin

Ce modèle suppose que l'enthalpie d'adsorption décroît linéairement en fonction du recouvrement, due aux interactions adsorbant- adsorbant et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme d'énergie de liaison jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale [8].

$$q_e = A \ln(B \times C_e) \quad (\text{Eq III-9})$$

Les constantes A et B de l'équation linéaire de Temkin sont déterminées à partir de la pente et le point d'intersection de la droite q_e en fonction de $\ln(C_e)$ (figure III.15). Les valeurs obtenues sont $A= 8,3934 \text{ J/mol}$ et $B=184,62 \text{ J/mol}$.

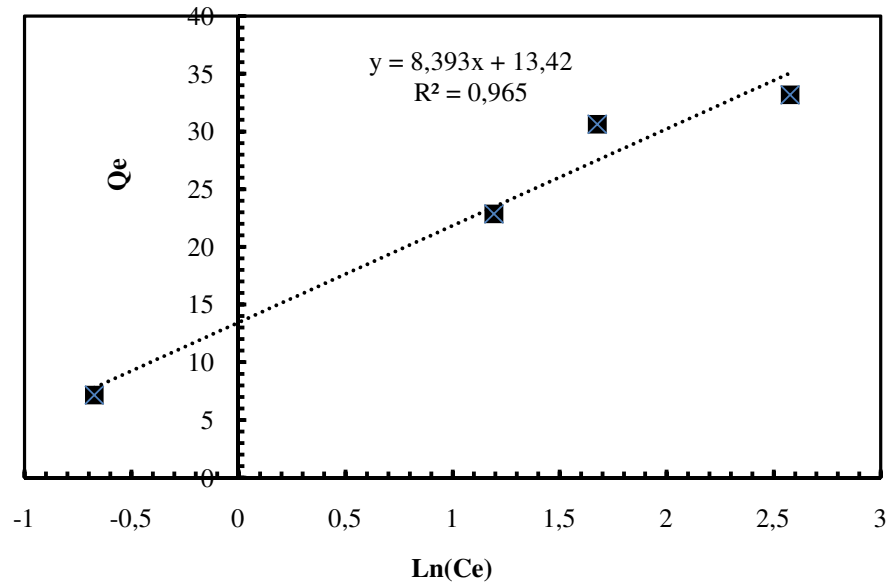


Figure III.15 : Tracé du modèle de Temkin, la variation de Q_e en fonction de $\ln(C_e)$ pH=6, $T=25^\circ\text{C}$, $R_{AO/PS}=1,5$, $v_{agi}=250\text{t/min}$.

Les trois modèles d'isotherme montrent une bonne corrélation avec des coefficients de corrélation proche de 1. Ce qui suggère que les données d'adsorption obtenues dans le présent travail peuvent répondre aux trois modèles étudiés.

III.6 Etude de la cinétique d'élimination de fuchsine basique par la matrice (PS-AO)

L'étude de la cinétique va nous permettre de déterminer l'étape limitante de l'extraction du Fuchsine basique par le polystyrène modifié et de déterminer le modèle qui gouverne cette cinétique. Pour cela nous avons utilisé le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et le modèle de diffusion externe

III.6.1 Pseudo premier ordre

Pour vérifier si le processus d'extraction suit ce modèle nous avons utilisé l'expression de Lagergren [9] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (\text{Eq III.10})$$

Avec q_e et q_t (mg/g) respectivement les quantités de polluants adsorbées à l'équilibre et à un temps t , et k_1 (min^{-1}) constante cinétique de la réaction de sorption.

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour les différents rapports acide oléique/polystyrène est présenté dans la figure (III.16), la présentation de la forme linéaire obtenue

montre que le modèle du premier ordre décrit le processus d'élimination de la fuchsine basique par la matrice PS-AO.

Les constantes cinétiques du modèle obtenues sont données dans le tableau (III.2)

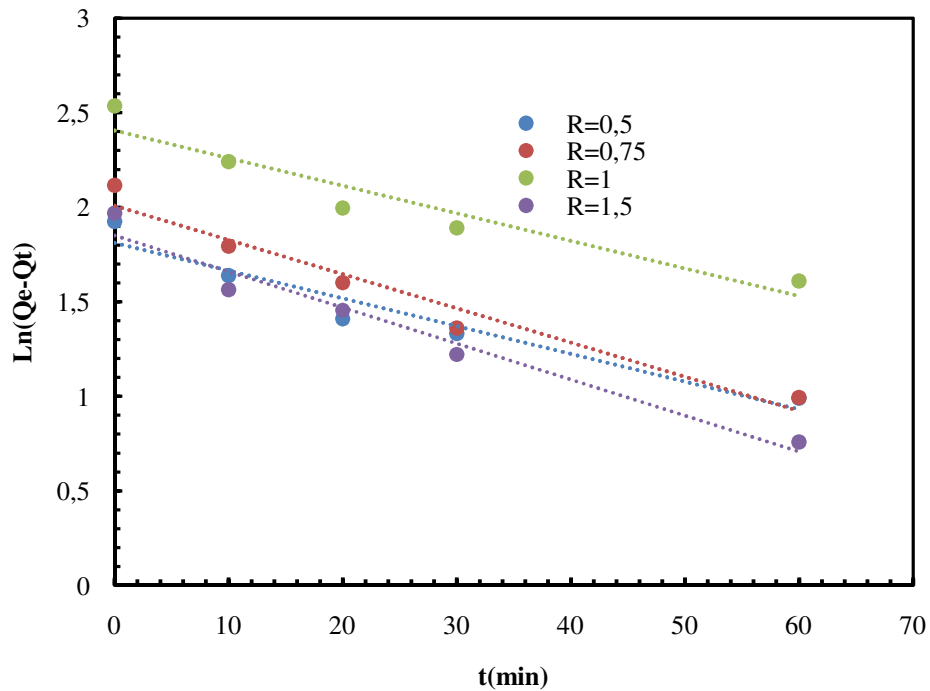


Figure III.16 : Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre de l'extraction du FB par la matrice PS-AO à différents rapport d'acide oléique et à pH=6, T=25°C, [FB]=10ppm, $v_{agi}=250t/min$.

III.6.2 Pseudo second ordre

Les données cinétiques d'extraction du colorant cationique ont été aussi modélisées en utilisant le modèle pseudo-second-ordre (PSO) son équation linéaire est exprimé par l'expression suivante [10]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad (\text{Eq III. 11})$$

Ou k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du colorant en (g/mg/min).

Le tracé de $t/qt = f(t)$, est donné dans la figure (III.17), les valeurs de k_2 , et R^2 , pour les différents rapports d'extractant utilisé, sont résumés dans le tableau (III.2)

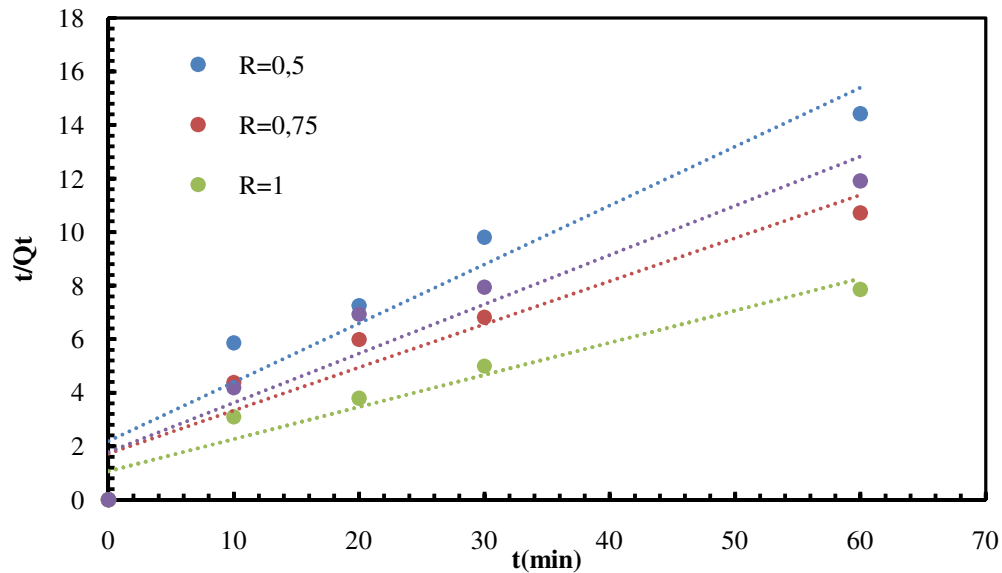


Figure III.17 : Représentation linéaire de la cinétique du pseudo second ordre de l'extraction du FB par la matrice PS –AO à différents rapport d'acide oléique et à pH=6, T=25°C, [FB]=10ppm, $v_{agi}=250t/min$.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de l'extraction du colorant Fuchsine basique) par le polystyrène modifié.

| Le rapport | Premier ordre | | Second ordre | | Diffusion externe | |
|---------------|----------------------|--------|----------------------------|--------|-------------------|--------|
| | K_1 (min^{-1}) | R^2 | K_2 ($mg^{-1}mn^{-1}$) | R^2 | K_f | R^2 |
| R=0.5 | 0,0338 | 0,9479 | 0,0174 | 0,9065 | 0,115 | 0,9651 |
| R=0.75 | 0,0201 | 0,9496 | 0,019 | 0,9165 | 0,159 | 0,9781 |
| R=1 | 0.0464 | 0.9603 | 0.204 | 0.9327 | 0,207 | 0,9889 |
| R=1.5 | 0.0469 | 0.9776 | 0.0222 | 0.9388 | 0,459 | 0,9881 |

La comparaison des coefficients de corrélation R^2 du model pseudo premier et pseudo second ordre obtenus (tableau (III.2)) montre que le modèle du premier ordre est le plus représentatif de la cinétique d'extraction du colorant cationique fuchsine basique par le polystyrène modifié.

III.6.3 Modèle de diffusion externe

Pour que la diffusion externe des espèces soit l'étape limitante, les résultats de l'extraction de la fuchsine basique par la matrice PS-AO peuvent être présentés par cette équation

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{Eq III-12})$$

Avec :

K_f : coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

$\frac{A}{V}$: rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

La forme linéaire du model de diffusion externe est présentée dans la figure III.18, d'après les facteurs de corrélation (beaucoup plus proche de 1) des droites obtenues, on constate que le processus de d'élimination du colorant cationique, se fait par la diffusion externe.

Les valeurs de la constante de diffusion externe obtenues pour les différents rapports d'acide oléique ainsi que les facteurs de corrélation sont résumés dans le tableau III.2

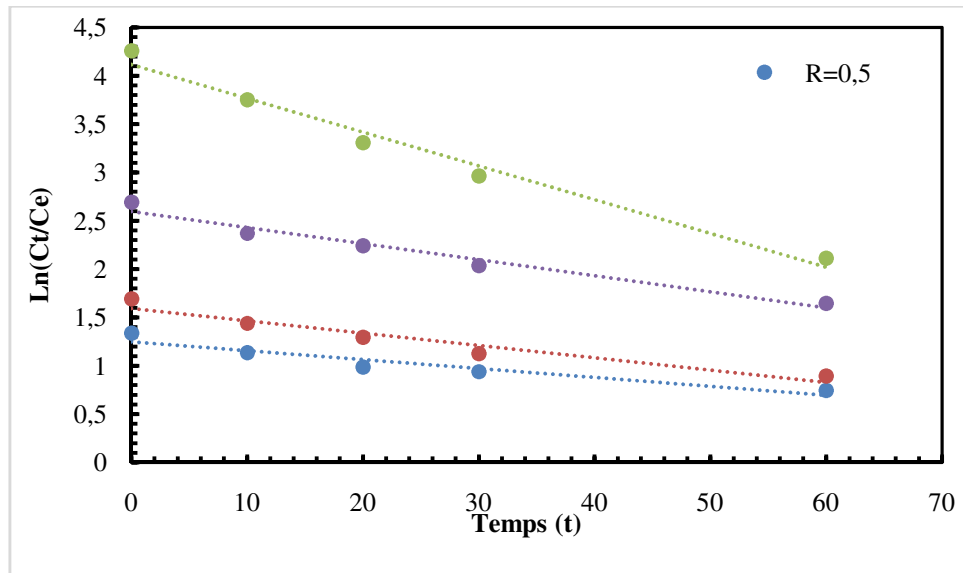


Figure III.18 : Représentation linéaire du modèle de diffusion externe à $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{FB}]=10\text{ppm}$, $R_{\text{AO/PS}}=1,5$, $v_{\text{agi}}=250\text{t/min}$.

References bibliographiques

- [1] **P.Somasundaran, L.Zhang**, Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 52 (2006) 198-212.
- [2] **G. Yang, D. Wang, Z.Li, S.Zhou, Y. Chen**, Adsorption Isotherms on Aminoantipyrine Imprinted Polymer Stationary Phase, *Chromatographia*, 58 (2003) 53-58.
- [3] **S.Aitali, O. Kebiche-Senhadji, L Mansouri, M.Benamor**, Cationic dye (BM) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering* 33 (2012) 38-46.
- [4] **F.Benamraoui**, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. *Memoir Master*, Université de Ferhat Abbas Setif, 2014.
- [5] **E. Augustine. Ofomaja**, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal*, 126 (2007) 35-43.
- [6] **O.Mechiri**, Etude comparative des performances de deux Hydroxyapatites synthétique et naturelle pour l'adsorption des métaux lourds, université de Skikda, (2017).
- [7] **B.Gouarir**, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. *Mémoire*, Université de Constantine 1, (1996).
- [8] **N. A. Oladoja, C. O. Aboluwoye, Y. B. Oladimeji**, Kinetics and Isotherm Studies on Methylene Blue Adsorption onto Ground Palm Kernel Coat, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 32 (2008) 303 – 312.
- [9] **K. Takeshita, K. Watanabe, Y. Nakano, M. Watanabe**, Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN, *Hydrometallurgy*, 70 (2003) 63-71.
- [10] **A. Rehber Türker**, Separation, Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction, *Separation & Purification Reviews*, 41(2012) 169-206

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, une étude d'extraction d'un colorant cationique (Fuchsine basique) en solution aqueuse a été réalisée en utilisant des membranes polymères à base de polystyrène activé par un Acide Oléique (AO).

Dans un premier temps nous avons caractérisé les membranes (Polystyrène –Acide Oléique) par la DRX et l'IR.

- L'analyse DRX, indique que la membrane reste amorphe après extraction du colorant cristallin, ce qui explique que la structure interne de la membrane n'est pas modifiée par le colorant extrait.
- L'analyse IR indique que, les constituants des membranes PS-AO sont liés entre eux par des liaisons faibles, de type physique.

L'optimisation des paramètres d'extraction de la Fuchsine basique en solution aqueuse a permis un rendement d'extraction d'ordre de 93%. Les conditions optimales obtenues sont :

- Un rapport acide Oléique /polystyrène égale à 1,5.
- Un pH de 6 ± 0.2 .
- Une vitesse d'agitation de 250t/mn.
- Une température de 25 °C
- Une concentration du colorant égale à 10ppm.

L'étude thermodynamique de la réaction d'extraction de FB par la matrice PS-AO est exothermique et spontanée.

En utilisant la méthode des pentes, nous avons prouvé que la FB est extraite sous forme de FB^+ . Dans le cas général, le complexe formé est de type FBR (HR).

L'extraction des colorants cationiques par (PS-AO) peut être modélisée par les isothermes d'adsorption : Freundlich, Langmuir et Temkin. La quantité maximale de FB retenue par la matrice PS-AO est estimée à $q_m=38,76\text{mg/g}$.

La modélisation cinétique indique que l'extraction de FB par PS-AO suit le modèle du pseudo premier ordre et que la diffusion externe est l'étape limitante du transfert du colorant de la solution aqueuse vers la matrice polystyrène- Acide Oléique.

En guise de perspectives, nous proposons :

La recherche d'un complexant naturel qui va assurer une bonne résistance mécanique des films du polystyrène et de pouvoir effectuer l'extraction des polluants organiques et inorganiques ainsi que l'étude de leur stabilité.

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'extraction d'un colorant cationique, Fuchsine Basique (FB), par le polystyrène(PS) activé avec l'acide Oléique (AO). Cette application particulière était visée dans le but de traitement des eaux résiduelles, qui rentre dans le domaine environnemental ainsi elle contribue à l'élimination et la valorisation des déchets (colorants) issus des rejets industrielles particulièrement le textile.

Des films polymériques ont été élaborés, en utilisant le polystyrène comme polymère de base (PS) et un extractant acide (AO). Les films polymériques obtenus sont caractérisés par IR et DRX puis appliqués dans l'extraction d'un colorant cationique (FB). Après optimisation des paramètres : rapport AO/PS, concentration du colorant, pH de la solution aqueuse, vitesse d'agitation et température, un rendement d'extraction de 93% a été enregistré. L'étude thermodynamique de la réaction d'extraction de FB par la matrice PS-AO est exothermique et spontanée. La formule du complexe obtenue est de type FBR (HR).

Avec les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin, une modélisation de l'extraction du colorant par la matrice PS-AO a été réalisée. En fin, une étude de la cinétique d'extraction a été accomplie.

Mots clés : Polystyrène (PS), Acide Oléique (AO), extraction, Fuchsine basique(FB).

Abstract

In the present work, we are interested in the study of the extraction of a cationic dye, Fuchsin Basic (FB), by polystyrene (PS) activated with Oleic acid (AO). This particular application was aimed at the purpose of wastewater treatment, which is part of the environmental field and contributes to the elimination and recovery of waste (dyes) resulting from industrial discharges, particularly textiles.

Polymeric films were developed using polystyrene as base polymer (PS) and acid extractant (AO). The polymeric films obtained are characterized by IR and DRX and then applied in the extraction of a cationic dye (FB). After optimization of the parameters: AO / PS ratio, dye concentration, pH of the aqueous solution, stirring speed and temperature, an extraction yield of 93% was recorded. The thermodynamic study of the FB extraction reaction by the PS-AO matrix is exothermic and spontaneous. The formula of the complex obtained is of the FBR (HR) type.

With the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms, a modeling of the extraction of the dye by the PS-AO matrix was carried out. Finally, a study of extraction kinetics has been completed.

Keywords: Polystyrene (PS), Oleic acid (AO), Extraction, Basic Fuchsin (FB)

ملخص

في هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة استخراج الصبغة الكاتيونية ، الفوكسين الأساسي (FB) ، البوليبسترين (PS) المنشط بحمض الأوليك (AO). وكان الهدف من هذا التطبيق الخاص هو غرض معالجة المياه العادمة ، وهو جزء من المجال البيئي ويسهم في إزالة واستعادة النفايات (الأصبغ) الناتجة عن التصريفات الصناعية ، وخاصة المنسوجات.

تم تطوير أفلام البوليمر باستخدام البوليبسترين كالبوليمر الأساس (PS) ومستخلص الحمض (AO). تتميز الأفلام البوليمرية التي تم الحصول عليها بالأشعة تحت الحمراء و DRX ومن ثم يتم تطبيقها في استخلاص الصبغة الكاتيونية (FB). بعد تحسين المعلمات: نسبة AO / PS ، تركيز الصبغة ، ودرجة الحموضة للمحلول المائي ، وسرعة التحريك ودرجة الحرارة ، تم تسجيل ناتج استخلاص قدره 93%. إن الدراسة الحرارية الديناميكية لتفاعل استخراج FB بواسطة مصفوفة PS-AO هي تفاعل طارد للحرارة وعفوية، وصبغة المركب التي تم الحصول عليها هي من نوع (FBR (HR).

مع متساوي الحرارة isotherms Langmuir ، Freundlich و Temkin ، تم تنفيذ النمذجة لاستخراج الصبغة من قبل مصفوفة PS-AO. وأخيرا ، تم الانتهاء من دراسة حركية استخراج.

كلمات البحث: البوليبسترين (PS) ، حمض الأوليك (AO) ، استخلاص ، الفوكسين الأساسي (FB).