

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'ingénieur
Département : Génie des Procédés
Domaine : Génie des Procédés
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master
Thème:

**CINETIQUE D'ELIMINATION DU BLEU DE
METHYLENE (BM) PAR ECHANGE IONIQUE**

Présenté par : *Larbi Ibtissem*
Habi Anfel

Encadrant : Messaoud Kermiche docteur Baji Mokhtar - Annaba

Jury de Soutenance :

GUILANE SARAH	Docteur	Baji-Mokhtar	Présidente
MESSAOUD KERMICHE	Docteur	Baji-Mokhtar	Encadrant
DERRADJI FAOUZI	Professeur	BAji-Mokhtar	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Avant tout merci à dieu le tout puissant pour tout ce qu'il nous a donné et accordé, la force, le courage et la santé pour compléter ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire du département de Génie des Procédés de l'université BADJI MOKHJAR d'Annaba sous la direction du Docteur Kermiche Messaoud.

Nous adressons aussi nos profonds remerciements à notre encadreur Monsieur Kermiche Messaoud pour avoir dirigé ce travail et pour le temps qu'il nous a consacré pour la partie de son savoir qu'il nous transmet.

Nos remerciements également au président de jury (Pr Derradji) et au membre du jury (Dr Guilane), pour avoir accepté d'examiner notre mémoire.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

On dédie ce mémoire

A nos chers parents nos mères et nos pères

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs

Encouragements

A nos frères, A Nos sœurs

A nos amis et nos camarades.

Sans oublier tout les professeurs que ce soit

du primaire, du moyen, du secondaire ou de

l'enseignement supérieur.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة امكانية حجز ازرق الميثيلين بواسطة بوليمر مبادل الكاتيونات PUROLITE CM-200. في حالة زيادة درجة الحرارة نلاحظ اننا نصل لدرجة التشبع بسرعة و كلما كانت كتلته اكبر كلما عالجتنا ازرق ميثيلين اكثر ثم بعدما وصلنا لتشبع نقوم باسترجاع الصبغ أو بالأحرى رسكلته عبر استخدام محلول الكبريتيك

RESUME

Le but de ce travail est d'étudier la retention du bleu de méthylén par une résine échangeuse cationique PUROLITE CM-200. Si on augmente la temperature on arrive à la saturation plus rapidement et aussi si on augmente la masse de la résine on traite une quantité de BM très importantes. Après avoir atteint la saturation, nous récupérons le colorant, ou plutôt le recyclons, à l'aide d'une solution de l'acide sulfurique

ABSTRACT

The aim of this work is to study the retention of methylene blue by cation exchange resin PUROLITE CM-200, by increasing the temperature , the resin saturation rate increases and the increase of the resin mass also increases the amount of the treated MB. After reaching saturation, we recover the dye, or rather recycle it, using a solution of sulfuric acid

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE:	I
------------------------------	---

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: les colorants

I.1.Introduction :	5
I.2. Définition :	5
I.3. Revue bibliographique sur les colorants :	5
I.4. Définition des matières colorantes :	5
I.5. famille des colorants:	6
I.5.1. les colorants naturels:	6
I.5.2.Colorant synthétique.....	7
I.5.3. colorants artificiels:	8
I.6. Classification des colorants:	8
II.6.1. La classification chimique:	9
I.6.2.Classification tinctoriale:	11
I.7 Utilisation des colorants:.....	12
I.8.Le danger des rejets textiles:	13
I.8.1.Les effets des colorants sur l'environnement:	13
I.8.2. Les dangers évidents:	13
I.8.3. Les dangers à long terme:	14
I.9LE COLORANT ETUDIE: Bleu de méthylène	14
I.9.1.Présentation:.....	14
I.9.2 L'utilisation du bleu de methylène:.....	15
I.9.3. Toxicité du bleu de méthylène:	15

chapitre II : Procédés de traitement des polluants organiques

II.1 INTRODUCTION :	17
II.2.Méthodes physique:	17
II.2.1. Adsorption	17
II.2.2.Extraction liquide-liquide:	18
II.2.3.Filtration membranaire;	18
II.2.4.Décantation:	19
II.2.5. Centrifugation:	19

II.3.Méthodes biologiques:.....	19
II.3.1.Traitement aérobie:	19
II.3.2.Traitement anaérobie:.....	19
II.4. Méthodes physic -chimiques:.....	20
II.4.1.La coagulation annule:	20
II.4.2. La floculation:.....	20
II.5. Méthodes chimiques :	20
II.6.Echange ionique:	20
II.7.Aspect comparatif entre les procedes physico-chimiques etudies:	21
II.8 conclusion	24

Chapitre III : Echange ionique

III.1Introduction:.....	26
III.2 Un peu d'histoire:.....	26
III.3 Définitions et principe de L'echnge d'ions:	27
III.4. Les utilisations d' échange ionique:	28
III.5. Définition et trois catégories principales d'échangeur d'ions:	28
III.6. GROUPES FONCTIONNELS:.....	29
III. 6. 1.Echangeurs de cations fortement acides:	29
III.6.2. Echangeurs de cations faiblement acides:.....	29
III.6.3. Echangeurs d'anions fortement basiques:	29
III.6.4. Echangeurs faiblement basiques:.....	30
III.7.Cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions régénérable :.....	30
III.8. Désinfection :	30
III.9.Structure et utilisation des REI:	31
III.10.Fabrication des REI :.....	33
III.11.Description d'une résine:	33
III.12.Caractéristiques des REI:.....	34
III.13 .Modification des résines par greffage :	39
III.14 Applications des résines échangeuse d'ions:	40
III.15 Phénomène d'échange d'ions:	40

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1Introduction:	44
IV.2.Matériel et Méthodes Analytique:	44

IV.2.1. Réactifs :	44
IV.3 Résultats et discussion.....	51
IV.3.1.Effet de la masse de la résine :	51
IV.3.2. Effet de la température.....	54
Conclusion.....	56
Conclusion générale.....	58
Références bibliographiques.....	59

Liste des tableau

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante.....	06
Tableau I.2: Différentes structures des colorants textiles.....	09
Tableau II-1: Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants.....	22
TableauIII.1: Principales résines échangeuses d'ions.....	32
Tableau III.2: Principales résines échangeuses d'ions.....	32
TableauIII.3: Description physico-chimique d'une résine.....	33
Tableau.III. 4: Valeurs de gonflement des résines lors d'un échange ionique.....	35
Tableau.IV.1: Valeurs de k et de R^2 pour chaque experience.....	54
Tableau IV.2: Valeurs de k et de R^2 pour chaque experience.....	56

Liste des figures

Figure.I.1: Le rouge de cochenille E120.....	07
Figure.I.2: représentation mauvéine-A.....	08
Figure.I.3: Représentation mauvéine-B.....	08
Figure.I.4: Structure du bleu de méthylène.....	15
Figure IV.1: Image de la résine prise pendant le travail au laboratoire.....	45
FigureIV.2: Structure de l'acide sulfurique.....	46
FigureIV.3: Différentes verreries utilisées.....	48
FigureIV.4: Agitateur magnétique	49
FigureIV.5: Balance analytique	49
Figure IV.6: Spectrophotomètre utilisé au laboratoire.....	50
Figure IV.7: Effet de la masse de résine sur la cinétique d'élimination.....	52
Figure IV.8: Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 ^{er} ordre.....	54
Figure IV.9: Effet de la temperature sur la cinétique d'élimination.....	55
Figure IV.10: Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 ^{er} ordre.....	56

Liste d'équations

Equation IV.1: $\ln C - (\ln C_0) \rightarrow -\ln \frac{C}{C_0} = K.t$	53
---	----

La liste des abréviations

ABS: Absorbance.

BM: Bleu de méthylène.

CE: Capacité d'échange.

DBO: Demande biochimique en oxygène.

DCO: Demande chimique en oxygène.

REI: Résine échangeuse d'ion.

POA: Procédés d'oxydations avancées.

ppm: Partie par millions.

SPD: Sous produits de chloration.

UV: Ultra – violet.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE:

L'eau est un constituant biologique important, elle est essentielle pour tous les organismes vivants. Son caractère vital, son importance dans l'économie et sa disponibilité limitée dans la plupart des régions géographiques rend indispensable la prise en soin de cette ressource naturelle importante, qui est souvent contaminée par des rejets industriels dangereux.

Assurer la qualité de l'eau par les procédés de dépollution est essentielle pour la santé des êtres humains et pour éviter les dommages causés aux cycles écologiques.

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie la pollution de l'eau a pris une grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités sont devenues de plus en plus importants. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation agricole, industrielle et les secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usées contenant un certain nombre de polluants. Parmi les plus importants polluants, on trouve les colorants, une fois dissous dans l'eau, ils sont parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui leur rend plus stables et difficiles à être biodégradés ce qui risque qu'ils accumulent et atteignent des concentrations toxiques et agissent sur les fonctions biologiques des êtres vivants et par suite la détérioration de la stabilité déjà délicate de tout le cycle écologique.

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour l'assainissement des eaux usées dont la majorité sont basées sur des procédés de séparation physiques utilisant des matériaux adsorbants (charbon actif, argiles), des membranes (osmose inverse) ou bien des procédés chimiques (oxydation avancée), etc... L'adsorption est la méthode de choix la plus employée pour l'élimination des colorants. Mais la capacité d'adsorption limitée et la cinétique d'adsorption lente des adsorbants leur rendent incomparable par rapport à la force de l'échange ionique dont les sites actifs sont fonctionnalisés et les liaisons avec les polluants ionisés sont de nature chimique forte.

On trouve rarement des travaux de recherche dans la littérature qui s'intéressent à la récupération, le recyclage des colorants, avec 140000 millions de tonnes rejetés annuellement de ces substances synthétiques, de valeur ajoutée non négligeable, on doit penser à leur recyclage, ce qui peut minimiser le coût de production textile par exemple, est c'est d'ailleurs

la cause de notre choix d'échange ionique dans ce mémoire, qui sert à la fois comme moyen de dépollution, aussi bien que moyen de recyclage par régénération de la résine, et ainsi la récupération du colorant.

Le présent memoire, se subdivise en 3 chapitres comme suit:

- Le premier chapitre de ce mémoire présente une synthèse bibliographique sur les colorants et particulièrement sur le bleu de méthylène.
- Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons les procédés de traitement des colorants.
- Le troisième chapitre comporte l'échange ionique (cationique et anionique) puis les résines échangeuses ionique ainsi que l'étude expérimentale de la récupération du colorant cationique (bleu et méthylène) par la résine (PUROLITE CM-100)

Chapitre I:
les colorants

Chapitre I: les colorants

I.1.Introduction :

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Dans ce contexte la partie bibliographique est consacrée aux généralités sur les colorants, leur danger [1].

I.2. Définition :

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique.

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille).

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué [2].

I.3. Revue bibliographique sur les colorants :

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [3].

I.4. Définition des matières colorantes :

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène....etc).Ces colorants présentés dans le tableau (I-1).

Chapitre I: les colorants

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

- Chromophores : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible. que $-C=O$, $-N=O$ ou $-N=N-$
- Auxochromes: Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{max} et l'intensité du maximum d'absorption tels que $-OH$ et $-NH_2$ [4].

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [4].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulphure ($> C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

I.5. famille des colorants:

On distingue 3 familles de colorants

- ❖ Les colorants naturels
- ❖ Les colorants issus de la synthèse chimique (existent à l'identique dans la nature)
- ❖ Les colorants artificiels (n'ont pas d'équivalents dans la nature)

I.5.1. les colorants naturels:

Les colorants naturels sont les premiers utilisés depuis l'antiquité, ils sont souvent extraits de végétaux comme (la garance:le noyer, le lichens et le pastel); d'animaux comme (le murex ou la cochenille), de minéraux (le lapis-lazuli et la turquoise) ou de fruits tel que les mures. Ils étaient utilisés généralement pour la confection de pièces d'art il y a plus de 4000ans de cela.

Parmi les premiers colorants à être utilisés l'indigo issu d'une plante nommé (l'indigo des indes [5]).

Un exemple de colorant naturel:



Figure.I.1: Le rouge de cochenille E₁₂₀ [5]

L'acide carminique (C₂₂H₂₀O₁₃) colorant anthraquinonique de couleur rouge présent naturellement chez la cochenille. Cet insecte produit l'acide pour se protéger des prédateurs. L'acide carminique est l'agent colorant ducarmin. Peut aussi être synthétisée depuis 1991. Peut causer de l'hyperactivité, de l'asthme, de l'eczéma et des insomnies, il est dangereux pour la santé [5].

I.5.2. Colorant synthétique

Les colorants synthétiques représentent la grande majorité des colorants utilisés par l'industrie alimentaire. Les formules chimiques de ces colorants sont très disparates, et il est difficile d'en tirer une classification, mais il est utile de distinguer le groupe des colorants azoïques semblables par leur structure chimique (deux atomes d'azote doublement liés qui réunissent divers noyaux aromatiques). Cette famille comprend environ 600 colorants différents, fabriqués par l'industrie, dont actuellement quelques-uns sont autorisés en alimentation: jaune orangé S (E₁₁₀), azorubine (E₁₂₂), amarante (E₁₂₃), noir brillant BN (E₁₅₁). Certains colorants synthétiques, comme par exemple la tartrazine et l'érythrosine en particulier, sont considérés comme responsables de manifestations allergiques. Les principaux colorants de synthèse sont, par couleur:

- Jaune: tartrazine (E₁₀₂), jaune de quinoléine (E₁₀₄);
- Orange: jaune orangé S (E₁₁₀);
- Rouge: azorubine (E₁₂₂), rouge cochenille A (E₁₂₄), érythrosine (E₁₂₇);
- Bleu: bleu patenté V (E₁₃₁), indigotine (E₁₃₂);
- Noir: noir brillant BN (E₁₅₁) [5].

I.5.3. colorants artificiels:

Les colorants artificiels, c'est-à-dire produits par l'art de l'homme et qui n'ont pas d'équivalents dans la nature (par exemple le bleu patente V). Il faut différencier les colorants synthétiques et les colorants artificiels qui, eux, n'existent pas dans la nature, car ce sont des molécules créées par l'homme pour répondre à des besoins nouveaux ou pour gagner en efficacité. C'est en 1856 que le premier colorant artificiel fut découvert par hasard par William Henry Perkin: la mauvéine, un dérivé de l'aniline contenu dans le goudron de houille. La mauvéine est en réalité le mélange de mauvéine A (majoritaire) et de la mauvéine B (minoritaire)[5].

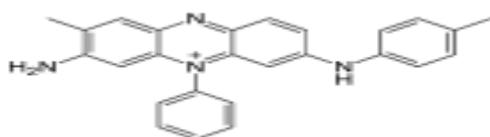


Figure.I.2: représente mauvéine-A[5]

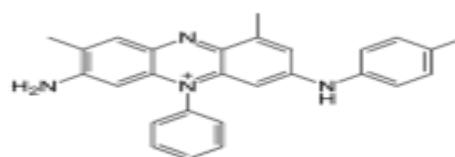


Figure.I.3: Représente mauvéine-B [5]

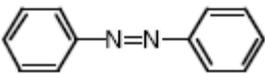
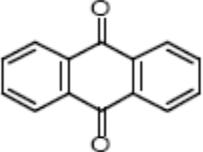
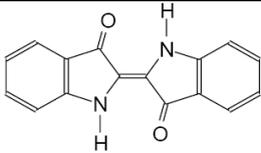
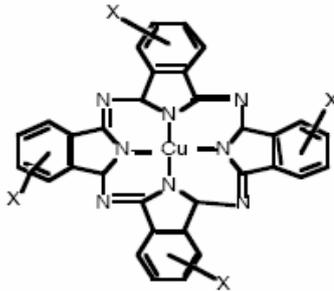
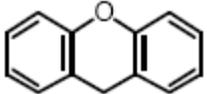
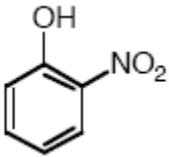
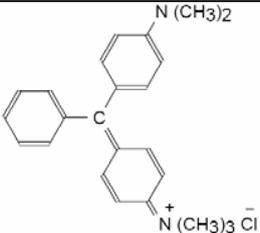
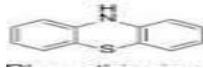
I.6. Classification des colorants:

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques..etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine [6].

II.6.1. La classification chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes: colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthiniques, colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane, phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés [6].

Tableau II.2: Différentes structures des colorants textiles [7].

Colorant azoïque	Colorant anthraquinonique	Colorant indigoïde	Colorant phtalocyanine
			
Colorant xanthène	Colorants nitré et nitrosés	Colorant triphénylmétane	Colorant thiazine
			

❖ **Colorants anthraquinoniques:**

Sont d'un point de vue commercial, 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 amino [8].

❖ **Colorants azoïques:**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la 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. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales

sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodegradation [8].

❖ **Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane:**

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [8].

❖ **Colorants indigoïdes:**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [8].

❖ **Colorants nitrés et nitrosés:**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes amines [8]).

❖ **Les colorants xanthène:**

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [8].

- ❖ **Les phtalocyanines:** ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc....)[8].

I.6.2. Classification tinctoriale:

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [9].

- ❖ **Les colorants acides ou anioniques:** Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [9].
- ❖ **Les colorants basiques ou cationiques:** sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaitre dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [9].
- ❖ **Les colorants développés ou azoïques insolubles:** sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [9].
- ❖ **Les colorants de cuve:** sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation,

les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [9].

- ❖ **Les colorants réactifs:** contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [9].
- ❖ **Les colorants directs:** contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [9].
- ❖ **Les colorants à mordants:** contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [9].
- ❖ **Les colorants dispersés:** sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [9].

I.7 Utilisation des colorants:

Utilisation et application des colorants Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- ❖ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...);
- ❖ Dans l'industrie de matières plastiques (pigments);
- ❖ Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments);
- ❖ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- ❖ Dans l'industrie des cosmétiques;
- ❖ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires);
- ❖ Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles;
- ❖ Dans l'imprimerie (encre, papier) [9].

I.8. Le danger des rejets textiles:

I.8.1. Les effets des colorants sur l'environnement:

La plupart des colorants de l'industrie textile sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet des eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [10].

I.8.2. Les dangers évidents:

- A) La persistance: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère 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 [10].
- B) Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [10].
- C) Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Des auteurs ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. Ces substances colorantes ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes [10].

I.8.3. Les dangers à long terme:

- La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés complexes et les plus difficiles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur stabilité et leur réactivité chimique[10].
- B) Bioaccumulation :Les colorants, en général, sont considérés comme essentiellement non biodégradables dans des conditions aérobies. Après dispersion, ils se répandent dans le système aquatique principalement par la dispersion de fines particules en suspension. Ces polluants finissent par s'accumuler dans les couches aérobies des sédiments de surface où ils persistent. présentent des valeurs expérimentales sur la bioaccumulation dans les poissons pour 18colorants monoazoïques[10].
- C) Cancer: Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [10].
- D) Sous produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [10].

I.9LE COLORANT ETUDIE: Bleu de méthylène

I.9.1.Présentation:

Le bleu de méthylène est un composé organique (de son vrai nom le méthythionium chlorure) utilisé dans de nombreux domaines. Il existe sous plusieurs formes :poudre (appelé aussi cristaux) d'un bleu sombre, soluble dans l'eau moins soluble dans l'alcool.

Les solutions aqueuses ou alcooliques ont une couleur bleu peu profonde c'est un colorant non toxique. Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant bactériologique et aussi comme indicateur [11].

Formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Formule développée:

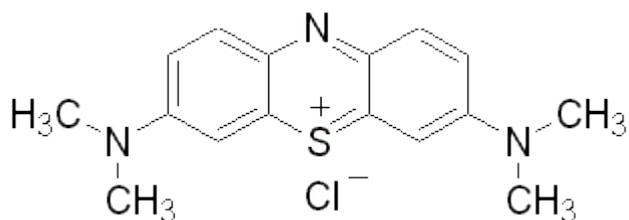


Figure.I.4: Structure du bleu de méthylène

Nom chimique: bis-(Dimethylamino)-3,7phenazathionium chlorure tetraméthylthionine chlorure.

I.9.2 L'utilisation du bleu de méthylène:

Il est utilisé dans divers domaines:

- Il sert d'indicateur coloré redox: sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore,
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- Comme antiseptique en aquariophilie,
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu .Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon [12].

I.9.3. Toxicité du bleu de méthylène:

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg .Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera:

- Exposition externe: irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux;
- Par l'inhalation: respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [12].

ChapitreII :
Procédés de traitement des polluants organiques

ChapitreII :Procédés de traitement des polluants organiques

II.1 INTRODUCTION :

Les colorants sont élargis dans les imprimés, les produits alimentaires, les cosmétiques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement .Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne des méthodes physique-chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation / floculation, précipitation etc). Dans ce chapitre est consacré aux différent procédés de traitement les échanges ioniques, leurs caractéristique ainsi que que leur mode de fonctionnement [13].

II.2.Méthodes physique:

II.2.1. Adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. [14].

- ❖ **Adsorption physique:** (ou physisorption) met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et considérée comme faible: la désorption peut se produire et être même totale [14].
- ❖ **Adsorption chimique:** (ou chimisorption).Est essentiellement irréversible et lente . Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée: les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [14].

- ❖ **Adsorption (sur charbon actif):** L'adsorption est un traitement particulièrement efficace pour enlever de la matière organique. Lors de ce phénomène, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Cette technique est largement utilisée dans le traitement des eaux contenant des colorants; le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs) dans une certaine gamme de PH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps [15].

II.2.2.Extraction liquide-liquide:

les extractions sont parmi les méthodes les plus utilisées en analyse pour séparer les mélanges. Elles reposent sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non-miscibles entre elles. Nous donnons ici le principe de l'extraction liquide-liquide qui permet de transférer un soluté d'une phase liquide à une autre phase liquide non-miscible à la première [16].

II.2.3.Filtration membranaire;

- ❖ **Définition général:**

La filtration membranaire est une technique de séparation où l'eau est pompée sous pression au travers d'une membrane semi-perméable. En fonction de la taille des pores de la membrane, différents types de polluants peuvent être retenus. D'une façon générale, on distingue: (Microfiltration - Ultrafiltration – Nanofiltration)[17].

- ❖ **Les caractéristiques de la membrane:** (taille des pores, porosité...).

Déterminent la pression qui est nécessaire pour atteindre le flux d'eau transmembranaire souhaité. Pendant le processus de filtration, une couche de colmatage qui entraîne une augmentation de la pression transmembranaire se forme à la surface de la membrane. Pour maintenir le colmatage sous contrôle différentes techniques de nettoyage continues et discontinues sont utilisées (entre autres: rétrolavage (backflush), aération, filtration tangentielle, nettoyage chimique...). Il existe de nombreuses configurations dont, entre autres, les membranes spiralées, les membranes planes, les membranes tubulaires et les membranes fibres creuses. Afin de protéger les membranes, un prétraitement approprié est souvent

crucial. La filtration membranaire est une technique de séparation où un flux traité (perméat) et un flux concentré (concentrat) sont obtenus. Après filtration, le concentrat doit donc encore être traité [17].

II.2.4. Décantation:

La décantation (ou settling en Anglais) est une opération qui permet de soustraire les particules en suspension de l'eau à traiter. C'est un procédé physique qui consiste à séparer les particules de densité plus lourde que l'eau, du liquide dans lequel elles se trouvent. Ces particules sont récupérées en fond de bassin. Dans une usine d'épuration, nous parlons de boues primaires dans le cas d'une décantation primaire en amont du traitement biologique. Nous parlons de boues tertiaires pour toutes les boues qui sont récupérées dans un ouvrage de traitement tertiaire, comme un clarificateur [18].

II.2.5. Centrifugation:

La centrifugation est une technique permettant de séparer les composés d'un mélange en fonction de leur densité en soumettant une centrifugeuse à force. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux liquides, soit de particules solides en suspension dans un liquide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse. [19].

II.3. Méthodes biologiques:

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par l'intermédiaire des microorganismes, on trouve deux types de traitement :

II.3.1. Traitement aérobie:

en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement DBO, DCO et les produits organiques suspendus, produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.... [20].

II.3.2. Traitement anaérobie:

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau de l'azote, du soufre. Cependant, l'élimination des colorants par les procédés de traitement des eaux classiques est totalement inefficace vu leur caractère toxique et s'agissant de colorants bio réfractaires. De nouvelles techniques dans l'élimination de la pollution bioréfractaire ont apparues ces deux dernières décennies, elles sont connues par les procédés d'oxydation avancée. Ces procédés sont capables de transformer la pollution organique en produits anodins et même jusqu'à minéralisation en CO_2 et H_2O [20].

II.4. Méthodes physico-chimiques:

Utilisés en général comme moyens de traitement complémentaires, ces procédés combinent les principes de la chimie et de la physique. Certaines substances comme les colloïdes sont particulièrement stables en suspension et leur durée de décantation peut être trop longue. Afin de favoriser leur décantation, le décanteur est probablement conditionné avec les réactifs chimiques qui facilitent l'agglomération des particules. Deux techniques sont utilisées [21]:

II.4.1. La coagulation:

Les charges électriques des particules en suspension par l'ajout de réactifs minéraux

II.4.2. La floculation:

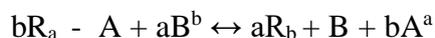
Provoque l'agglomération des particules déchargées par les coagulants. La fraction des floes peut être améliorée par addition de flocculant.

II.5. Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante le traitement d'eaux usées chargés de constituants résistants aux méthodes de biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien prévu. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 pas assez efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et coll. ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation tels que cancérigènes pour l'homme [22].

II.6. Echange ionique:

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui au contact d'une solution, échange les ions qu'il contient contre d'autres ions, de même signe, présents dans la solution. Nous considérerons principalement les résines échangeuses d'ions qui représentent la classe des polymères greffés. Cependant, il est important de savoir que d'autres matériaux existent : certains sont naturels, comme les échangeurs minéraux tels que les aluminosilicates ou les zéolithes. La réaction d'échange est en général une réaction équilibrée de la forme:



Où R représente la résine, A et B sont les ions échangés (on parle alors de contre-ions), X assure l'électroneutralité (et est appelé co-ion) et a et b représentent respectivement les valences des ions A et B. Si la résine échange des cations, on parle de résine cationique, et si ce sont des anions qui sont échangés, on parle de résine anionique. La découverte de ce phénomène d'échange remonte au milieu du 19^{ème} siècle lorsque Thompson et Way montrent qu'il se produit un échange entre calcium et ammonium lorsqu'ils percolent des solutions sur des sols arables. Si, à l'origine, des produits naturels étaient utilisés: terres, silices, alumines, les échangeurs synthétiques ont fait leur apparition au début du 20^{ème} siècle et leur évolution a été constante jusqu'à aujourd'hui. Les résines se présentent généralement sous la forme de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 0,3 et 1,2 mm ; la tendance actuelle est de synthétiser des billes parfaitement sphériques et bien calibrées. En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter les pertes de charge. On distingue deux grands types d'échangeurs, par similitude avec les acides et les bases: les échangeurs forts et les échangeurs faibles : les échangeurs fortement acides ou basiques et les échangeurs faiblement acides ou basiques[23].

II.7.Aspect comparatif entre les procédés physico-chimiques étudiés:

- On peut constater que chaque technique peut être employée en décoloration moyennant des objectifs bien établis et des conditions opératoires de traitement bien déterminées. On peut remarquer aussi la mise en valeur et l'apport du procédé électro-Fenton aux POA pour l'élimination de la coloration.[24].

Tableau II-1: Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants [24].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , poly électrolyte.	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Nanofiltration,	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Réduction de la couleur -Grands volumes Traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement Nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume

		pour certains adsorbants	<ul style="list-style-type: none"> - Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible - Sélectif - Formation de boue
<p>Oxydation Chimique</p>	<p>Ozone Réactifs de Fenton Chloration</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement de gros volumes - Diminution nette de la Chloration - Décoloration rapide et efficace - Opération simple - Oxydant puissant 	<ul style="list-style-type: none"> - Investissement et coût de fonctionnement très élevés - Efficacité limitée pour certains colorants - Produits d'oxydation inconnus - Coût élevé - Produits d'oxydation inconnus - Formation de sous-produits de chloration (cancérogènes)
<p>Procédés Biologiques</p>	<p>Aérobie</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Approprié pour les colorants Insolubles 	<ul style="list-style-type: none"> - Spécifique à certains colorants - Décoloration variable - Grandes quantités de boues générées - Besoins énergétiques

	Anaérobie	<ul style="list-style-type: none"> -Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site 	<p>importants</p> <ul style="list-style-type: none"> de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération
--	-----------	--	--

II.8 conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement polluants organiques et les méthodes utilisées sont des méthodes physiques, chimiques et physico-chimiques soient très rapides, elles sont avérées très coûteuses et peu efficaces compte tenu des normes exigées. Ce constat a permis aux chercheurs et aux industriels de s'orienter vers la recherche d'autres méthodes qui soient plus efficaces et moins coûteuses: ce sont les procédés biologiques [25].

Chapitre III:

Echange ionique

Chapitre III: Echange ionique

III.1 Introduction:

L'échange d'ions est une technologie extrêmement efficace pour adoucir et déminéraliser l'eau jusqu'à atteindre une grande pureté. Cette technique, qui s'est initialement développée dans les années 1950, est arrivée à pleine maturité et reste la meilleure pour produire de l'eau ultrapure, c'est à dire pour éliminer toutes traces de contaminant. Ce chapitre est consacré aux résines échangeuses d'ions (REI). Nous y décrivons leur structure, leurs principales caractéristiques, ainsi que leurs utilisations [26].

III.2 Un peu d'histoire:

Aristote relate que l'eau de mer perd une partie de sa salinité lorsqu'elle percole sur certaines variétés de sable.

Il n'est alors plus fait référence à l'échange d'ions jusqu'en 1850, date à laquelle la science s'empare du sujet: deux chimistes anglais Thompson and Way redécouvrent l'échange d'ions par certains sols cultivables. En 1858, Henneberg et Stohmann interprètent ce phénomène comme un processus chimique en démontrant qu'il est réversible et équilibré.

Les sols capables de faire de l'échange d'ions sont identifiés beaucoup plus tard en 1912 par Lemberg et Wiegner comme des argiles, des glauconites, des zéolithes et des acides humiques.

En 1903, le premier échangeur d'ions industriel d'origine synthétique est fabriqué par Harms et Rümpler, deux chimistes allemands.

En 1905, la première application pratique de l'échange d'ions est découverte par Gans qui prouva qu'il était possible d'adoucir les eaux naturelles en substituant les ions calcium et magnésium par des ions sodium.

En 1935, Adams et Holmes, deux chimistes anglais, marquent un tournant en fabricant le premier échangeur d'ions synthétique organique. Les deux dernières grandes étapes de l'échange d'ions datent de 1942 et 1945.

En 1942, la première résine échangeuse de cations à squelette polystyrénique fût synthétisée par D'Alerio et en 1945, la première résine échangeuse d'anions à squelette polystyrénique fût synthétisée par Mc Burney .

Des échangeurs d'ions peuvent être fabriqués à partir de substances porteuses de groupes ionogènes en les réticulant et à partir de substances insolubles auxquelles il est possible de fixer des groupes ioniques. Pour aller plus loin, il est possible de synthétiser un échangeur de cations à partir de n'importe quelles substances pourvu qu'elles réagissent avec de l'acide sulfurique sans être dissoutes (noyaux d'olives, papier, coton...).

L'échange d'ions a débuté comme une recherche fondamentale isolée et a pris son essor de part la nécessité industrielle de la purification de l'eau. De 1900 à 1960, les principales références de l'échange d'ions publiées concernaient la synthèse, les résultats empiriques et les principaux modèles. C'est sur ces publications que s'est basé Friederich Helfferich pour écrire « ION EXCHANGE » livre de référence sur l'échange d'ions, publié en 1962.

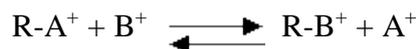
Si les années 60 ont commencé « avec le sentiment que l'échange d'ions était à l'apogée de sa puissance et que rien n'était impossible », elles se sont terminées dans la « désillusion ».

L'échange d'ions qui devait au départ servir pour l'adoucissement et l'épuration de l'eau, s'est révélé trop onéreux. A partir de là, les travaux de recherches se sont tournés vers d'autres techniques et les publications sur ce domaine se sont fait rares [27].

III.3 Définitions et principe de L'échange d'ions:

L'échange d'ions: Est un procédé présent dans une solution avec des ions de même charge présents dans certaines substances insolubles. Avec ce procédé, des produits chimiques peuvent être extraits d'une solution qui contient de grandes quantités d'autres produits. L'échange d'ions est réalisé par passage de la solution à travers des solides poreux, en général des composés minéraux du groupe des zéolithes ou des résines synthétiques spécifiquement adaptées contenant de grandes molécules complexes. Certains ions de la solution remplacent des ions ou des groupes d'ions de la résine ou de la zéolithe, ions qui peuvent être ensuite élués ou extraits par lavage. L'échange entre les ions labiles de la résine et ceux de la solution peut être rendu plus ou moins sélectif par un contrôle de l'acidité, de la composition de la solution et de la nature de la résine [28].

L'échange d'ions certaine charge contenus dans une solution (ex : cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée sont pas affectés. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et selective avec R le squelette de la résine:



Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises [29].

III.4. Les utilisations d' échange ionique:

Bien qu'il ait ses propres domaines d'application, l'échange ionique est une opération unitaire dont la théorie est partagée entre deux disciplines : l'adsorption et la chromatographie. L'une des premières et plus fréquentes applications de l'échange ionique est dans le traitement des eaux pour l'adoucissement ou la déminéralisation des eaux usées et la récupération d'éléments contenus dans les effluents aqueux avant qu'ils soient déchargés ou recyclés. L'échange ionique est utilisé également pour la séparation des espèces ioniques dans différents liquides. Les échangeurs d'ions sont notamment employés comme catalyseurs dans certaines réactions spécifiques, dans la séparation par chromatographie et dans les membranes[26].

III.5. Définition et trois catégories principales d'échangeur d'ions:

L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou un base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté, c'est -à- dire gonflé d'eau comme une éponge. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50% de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur. L'échange d'ion est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales: substitution, séparation et élimination.

- **Substitution:** un ion noble (par exemple le cuivre) est récupéré dans la solution et remplacé par un autre sans valeur. De façon analogue, un ion nocif (par exemple un cyanure) est retiré de la solution et remplacé par un autre inoffensif.
- **Séparatio :** une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , tous sous forme de chlorures) est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.
- **Élimination :** en utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme H^+) et de résine échangeuse d'anions (sous forme OH^-), tous les ions sont

enlevés et remplacés par de l'eau (H^+OH^-). La solution est ainsi déminéralisée. Cela est en réalité une variante particulière de la substitution.

Bien que substitution et élimination puissent être réalisées en discontinu sans agitation, le procédé en colonne compacte de séparation est le plus souvent adopté pour les trois types d'applications, en raison de la meilleure efficacité des deux phases du cycle d'échange, à savoir la fixation et l'élution [28].

III.6. GROUPES FONCTIONNELS:

III. 6. 1.Echangeurs de cations fortement acides:

Le groupe fonctionnel est généralement l'acide sulfonique: R-SO₃H. Son acidité est voisine de celle de l'acide sulfurique. Le groupement est fortement dissocié en -SO₃⁻ et se comporte comme un acide fort (d'où son nom). L'ion H⁺ sera facilement échangé contre un autre cation d'une solution de pH 1 à 13 [30].

III.6.2. Echangeurs de cations faiblement acides:

Ce sont généralement des échangeurs carboxyliques, de formule générale R-COOH (R étant bien souvent un squelette polyacrylique). Sous forme H⁺, ils sont capables de libérer l'acide carbonique par fixation des cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺...) correspondant aux bicarbonates présents dans l'eau, mais ne peuvent pas échanger les cations en équilibre avec des anions d'acide fort (SO₄⁻, Cl⁻, NO₃⁻...). Sous une forme neutralisée (Na⁺ par exemple), ils peuvent fixer des anions divalents et/ou trivalents d'une solution de pH 3 à 8.

III.6.3. Echangeurs d'anions fortement basiques:

Le groupement fonctionnel est un groupe ammonium quaternaire. Par convention, on distingue deux groupes :

Type I: les groupes benzyles triméthyl ammonium, les plus fortement basiques. Ces échangeurs sont utilisés pour l'élimination de tous les types d'anions, même ceux d'acides faibles (silice).

Type II: les groupes benzyl diméthyl éthanol ammonium, dont la basicité est légèrement plus faible. Ils éliminent bien les anions et présentent l'avantage de se régénérer plus facilement avec la soude. Ils ont donc une capacité d'échange élevée et un bon rendement de régénération. Cependant, ils sont moins stables chimiquement que ceux de type I et ont de plus tendance à produire des fuites de silice.

III.6.4. Echangeurs faiblement basiques:

Le groupe actif est dans ce cas une amine. La basicité peut varier considérablement: les amines tertiaires sont parfois appelées moyennement basiques, alors que les amines primaires ont une basicité très faible, et sont d'ailleurs rarement utilisées. Par conséquent, les résines faiblement basiques les plus utilisées sont les amines tertiaires. Elles fixent les acides forts dans la solution à traiter mais pas les sels neutres ni les acides faibles[30].

III.7. Cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions régénérable :

Le cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions se déroule en 4 phases:

- **La saturation** (phase de production : phase utile) : la solution passe à travers le lit de l'échangeur (courant descendant) jusqu'à saturer ce dernier. Au point de percement (lorsque la valeur limite de la fuite est atteinte), la phase de production est arrêtée.
- **Le soulèvement**: cette phase permet d'éliminer les particules qui ont pu se déposer à la surface du lit à l'aide d'un courant d'eau ascendant.
- **La régénération**: elle se fait par introduction de la solution régénérante par percolation (ascendante dans le cas d'un contre-courant; descendante dans le cas d'un co-courant). Suivant les types d'échangeurs et les ions échangés, le processus de régénération fera appel à une élution ou à un déplacement. Le tableau I donne la liste des produits régénérants les plus utilisés.
- **Le rinçage**: pendant cette phase, l'excès de régénérant présent dans l'eau est éliminé à faible débit jusqu'à ce que la résine ne contienne plus que de faibles traces de régénérant : c'est la phase de rinçage lent. Puis intervient une étape de rinçage rapide à débit plus élevé de façon à éliminer les dernières traces de régénérant[31].

III.8. Désinfection :

Les échangeurs d'ions sont susceptibles de retenir des particules en suspension présentes dans l'eau qui les traversent. Ils sont, de plus, des supports susceptibles d'être colonisés par des bactéries. Ainsi, en cas de passage d'une eau contaminée sur un échangeur d'ions, celui-ci peut retenir temporairement des micro-organismes dont certains peuvent coloniser les surfaces pour constituer un bio film.

Dans les conditions d'exploitation ces micro-organismes peuvent perturber le fonctionnement des échangeurs par des phénomènes de colmatage. Cependant, les conditions de régénération et les propriétés physico-chimiques des produits régénérants (milieu très acide ou très alcalin) permettent de limiter les développements bactériens. Un arrêt prolongé d'un échangeur d'ions favorise les développements bactériens. Il est donc nécessaire, après un épisode de

contamination du réseau ou après un arrêt prolongé de désinfecter les échangeurs d'ions. Toutefois, en cas de contamination du réseau par *Cryptosporidium*, l'efficacité de la désinfection n'est pas démontrée et l'Afssa recommande le changement ou la régénération, pendant au moins un cycle, de la résine avant d'utiliser l'eau traitée.

Exemples d'applications des échangeurs d'ions dans le domaine de l'eau:

Adoucissement (permutation $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) :

L'adoucissement est l'application la plus courante pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Elle consiste généralement à remplacer les ions alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}), par des ions alcalins (Na^+). En effet, les ions alcalino-terreux provoquent les désactivations des lessives et savons par complexation et l'entartrage des chaudières par précipitation des carbonates.

L'adoucissement est réalisé sur une résine acide forte sous forme Na^+ selon l'équilibre:



Dans cet équilibre l'indice (r) marque l'ion fixé sur la résine et l'indice (s) celui en solution. Lorsque l'équilibre est déplacé vers la droite et les ions Ca^{2+} se fixent sur la résine alors que les ions Na^+ passent en solution.

Pour régénérer la résine, l'équilibre doit être déplacé vers la gauche et cela nécessite d'utiliser une solution saturée en sodium [31].

III.9. Structure et utilisation des REI:

Les Résines Echangeuses d'Ions, notées REI, sont des échangeurs d'ions artificiels de nature organique, constitués d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés des groupements actifs ionisables (groupements fonctionnels). Le réseau macromoléculaire constitue le squelette de la résine et lui confère sa résistance mécanique, tandis que les groupements fonctionnels confèrent à la résine la propriété d'échangeur ionique.

On distingue deux catégories de résines selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique:

- Les résines cationiques (ou échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides qui fixent les cations. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type anionique;
- Les résines anioniques (ou échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques qui fixent les anions. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type cationique.

Chapitre III: Echange ionique

Remarque: les ions fixés sur les résines sont aussi appelés « contre-ions ». Le Tableau 1+2 référence les principales résines échangeuses d'ions utilisées dans l'industrie. Pour chacune d'elles, le groupement fonctionnel est précisé [32].

Tableau III.1 : Principales résines échangeuses d'ions (Tremillon, 1965) [32]

Résines échangeuses de cations	
Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupement fonctionnel
Polystyrène-sulfoné (copolymère styrène + divinylbenzène sulfoné)	— SO ₃
Polyméthacrylate et polyacrylate	— CO ₂
Polystyrèneaminodiacétate	CO ₂ -H ₂ C-N-CH ₂ CO ₂ -
Poly-alkylphosphonates	— PO ₃ ²⁻

Tableau III.2 : Principales résines échangeuses d'ions (Tremillon, 1965). [32]

Résines échangeuses d'anions	
Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupement fonctionnel
Polystyrène-ammonium quaternaire	$-N^+R_3$ $-N^+(R'OH)R_2$ \parallel $N^+ - R$ $/$
Polystyrène-sulfonium	— S ⁺ R ₂

III.10. Fabrication des REI :

La plupart des résines sont issues de réactions de polymérisation. Dans le cas des résines avec des groupements sulfonate et ammonium quaternaire, le procédé de fabrication s'effectue en deux étapes :

-Le squelette de la résine est d'abord obtenu à partir de styrène et de divinylbenzène (DVB) co-polymérisés en suspension avec un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxide organique. La polymérisation du styrène permet la formation de chaînes polymérisées linéaires, tandis que l'ajout de divinylbenzène provoque l'apparition de ramifications. Le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble. Le réseau tridimensionnel est d'autant plus ramifié, c'est-à-dire d'autant moins poreux et donc d'autant plus résistant, que la proportion de divinylbenzène est plus élevée. Cette co-polymérisation conduit à la formation de billes chimiquement inertes de polystyrène-divinylbenzène. La forme sphérique des résines est due à la formation de gouttelettes d'oligomères qui se forment dans la suspension et qui croissent jusqu'à former ces billes.

La fixation des groupements actifs ionisables se fait ensuite par sulfonation (REI cationiques), ou par chlorométhylation puis amination (REI anioniques)[34].

III.11. Description d'une résine:

La structure et les caractéristiques d'une résine échangeuse d'ions commerciale sont indiqués sur le produit, la terminologie contenue dans chaque bulletin technique est listée dans le tableau 3 [34]

Tableau III.3: Description physico-chimique d'une résine [34].

Classification chimique	Classification physique
- Matrice (structure de polymère)	- Apparence (forme physique)
- Pontage (% de DVB)	- Dimension de particule
- Groupes fonctionnels	- Coefficient de l'uniformité
- Forme ionique	- Densité
- Contenu en eau	- poids transporté
- Capacité d'échange	
- Gonflement réversible	
- Gonflement irréversible	
- intervalle de pH	
- stabilité chimique	

III.12. Caractéristiques des REI:

Les principales caractéristiques d'une résine échangeuse d'ions sont les suivantes:

- ❖ **Le type :** La résine est soit de type cationique et fixe les cations, soit de type anionique et fixe les anions [35].
- ❖ **La forme ionique :** La forme ionique de la résine est déterminée par la nature des ions fixés sur les groupements fonctionnels [5].
- ❖ **La granularité :** La nature du milieu réactionnel, la force d'agitation et de la concentration des monomères présents en solution lors de la fabrication des résines conditionnent la taille des billes qui n'est pas forcément uniforme. Les résines se présentent en général sous forme de petites billes de forme sphérique de taille comprise entre de 500 à 700 μm , elles peuvent être aussi broyées d'un diamètre de l'ordre de 100 μm . Les billes de petite taille (250 μm pour les résines de type gel et 1 μm pour les résines de type macroporeux) augmentent la surface de contact avec la solution, favorisant ainsi l'échange, cependant elles entraînent une limitation de l'écoulement, alors qu'une bille de grande taille maintient un débit constant [36].
- ❖ **Les taux de DVB:** Les chaînes polystyrènes linéaires sont solubles dans l'eau, l'ajout du DVB permet de réticuler le polymère et le rend ainsi insoluble. Un mélange de DVB pur n'existe pas, il y a toujours présence d'éthylstyrène, aussi le taux de réticulation est le pourcentage molaire de pur DVB utilisé pour la polymérisation. Il est essentiel de souligner que du fait de l'hétérogénéité du squelette il est impossible de mesurer la quantité exacte de DVB. Le pourcentage de DVB peut être compris entre 0,25 et 25% (4), mais il se situe généralement entre 2 et 15%. Ainsi le taux de pontage des résines de type gel est en général de 8% alors que pour les REI macroporeuses il est de 15%. Plus le pourcentage de DVB est grand plus la résine devient rigide et moins élastique, aussi ce taux affecte la porosité intra-granulaire, et le gonflement des billes [36].
- ❖ **La porosité:** On distingue deux types de porosité :
 - La porosité inter-granulaire : qui correspond à l'espacement entre les billes de résine. Elle est proportionnelle à la taille des grains, à leur granulométrie et à leur capacité de gonflement.
 - La porosité intra-granulaire : est représentative du vide à l'intérieur des grains ; elle n'est pas uniforme et elle dépend du taux de réticulation, ainsi plus la proportion de DVD est

élevée plus le réseau tridimensionnel est serrée moins la porosité est grande. Les résines de types gel sont formées d'un réseau de petits pores de taille globalement inférieurs à 10nm, Alors que les résines macroporeuses ont des pores de grande taille qui varient de 10 à 100 nm [36].

❖ **Le gonflement** : Le gonflement d'une résine est proportionnel aux nombres de groupements fonctionnels hydrophiles présents sur le squelette et varie en sens inverse avec le taux de réticulation. Les résines sont sous forme de perles insolubles ayant des propriétés hygroscopiques caractérisées par une adsorption de l'eau, aussi elles possèdent un squelette réticulé rigide présentant des propriétés élastiques, qui peut gonfler lorsque l'eau y pénètre jusqu'à atteindre un équilibre de gonflement dû à la résistance de la matrice et la tendance de dilution. La tendance de dilution qui est caractérisée par la force osmotique dirige l'eau de la solution externe vers le centre de la bille, ainsi la bille va gonfler jusqu'à ce que la pression de gonflement correspondant à la résistance de matrice et fonction de l'élasticité du squelette soit égale à la pression osmotique. Le volume d'eau totale retenue dans la résine est donnée par le gonflement, il peut être considéré comme la somme de l'eau liée et libre. L'eau liée pénètre dans les pores de la résine et ionise les groupements fonctionnels en provoquant leurs dissociations, les électrolytes fixes et mobiles vont alors s'entourer de molécules d'eau. Ce paramètre dépend du nombre, de la nature et de la force des contre-ions présents dans la résine; Les valeurs courantes de gonflement de résines sont données dans le tableau 4 [36]

Tableau.III. 4 : valeurs de gonflement des résines lors d'un échange ionique [36]

Type de l'échangeur	Gonflement (%)	Ions échangés
Résine fortement acide	6 à 10	Na ⁺ à H ⁺
Résine faiblement acide	15 à 20	H ⁺ à Ca ⁺²
	50 à 100	H ⁺ à Na ⁺
Résine fortement basique	15 à 30	Cl ⁻ à OH ⁻

❖ **La capacité d'échange (CE)** : L'échange entre une résine et une solution d'électrolyte est relié à la quantité initiale de la résine présente en solution, ainsi qu'aux nombres de groupements fonctionnels présents sur le squelette de la résine, qui contiennent un certain nombre de contre-ions échangeables. Le pouvoir de fixation d'une résine est

donné par la capacité d'échange (CE) exprimée en équivalents gramme, qui renseigne sur le nombre de contre-ions échangeables des groupes fonctionnels présents dans la résine pour une certaine quantité. La CE est indépendante de la taille, de la forme et de la nature des contre-ions. On distingue :

- La capacité d'échange théorique;
 - La capacité maximale;
 - La capacité apparente;
 - La capacité desorption [36].
- ❖ **L'équilibre réactionnel** : L'état d'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits sont constants, l'échange d'ions est une réaction très différente du partage de solutés, et de l'adsorption d'eau libre. Il a lieu lorsque les électrolytes d'une solution sont de même signe mais différents de ceux de la résine I avec laquelle ils sont en contacts [36].
 - ❖ **L'affinité**: L'affinité de la résine exprime sa tendance de fixer certains ions plus que d'autres. Cette tendance est relative, elle est fonction de plusieurs paramètres, comme l'équilibre hydrophile-hydrophobe, la taille des ions, leurs valences, leurs électronégativités et leurs propriétés périodiques. Plus la mobilité des ions dans la structure est faible, plus la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine [36].
 - ❖ **La sélectivité** : Lorsqu'une résine est en contact avec une solution qui contient différents ions, des échanges ont lieu entre les deux phases, une fois l'équilibre atteint on remarque que les ions ne sont pas partagés de manière identique. Ce déséquilibre est induit par les préférences propres de la résine, regroupées sous le terme de sélectivité. Elles sont présentées ici par ordre décroissant: La résine a pour préférence les ions portant la charge la plus élevée car ils permettent de réduire le potentiel de Donnan, ce phénomène purement électrostatique est désigné par l'électro-sélectivité. Lorsque les ions présents en solution sont de charge équivalente, la résine a une préférence pour les ions avec le diamètre solvaté le plus faible, parce qu'ils provoquent le moins de gonflement et ainsi un abaissement de la contrainte élastique liée à la matrice de la résine. La sélectivité de la résine est plus importante pour les ions qui interagissent le plus fortement avec les groupes ioniques présents en phase résine et qui participent le moins à la formation de complexes [36]

- ❖ **Rétention d'humidité:** Une fois activées, les résines portent des ions fixes et des ions mobiles. Ces ions sont toujours environnés de molécules d'eau au sein même des billes de résine. Cette capacité de rétention d'humidité des résines est une grandeur essentielle pour la compréhension des propriétés d'une résine échangeuse d'ions.

On définit la rétention d'humidité h par le rapport suivant:

$$h = \frac{\text{Masse de la résine hydratée} - \text{masse de la résine sèche}}{\text{Masse de la résine hydratée}}$$

La teneur en eau d'une résine échangeuse d'ions est une fonction inverse du taux de réticulation et la figure I.5 représente la rétention d'humidité en fonction du taux de réticulation pour une résine polystyrénique échangeuse de cations sous forme Na^+ [37].

- ❖ **Masse volumique:** La densité des résines (ou masse volumique des grains) est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. La densité de chaque résine s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes (entre parenthèses, la valeur la plus courante des résines standards).

- échangeurs de cations fortement acides: 1,18 à 1,38 (1,27) g/cm^3
- échangeurs de cations faiblement acides: 1,13 à 1,20 (1,17) g/cm^3
- échangeurs d'anions fortement basiques: 1,07 à 1,12 (1,09) g/cm^3
- échangeurs d'anions faiblement basiques: 1,02 à 1,10 (1,05) g/cm^3

Théoriquement, on peut augmenter la densité des résines en alourdissant le squelette par exemple en y fixant des atomes de chlore ou de brome. De cette façon, on peut obtenir des échangeurs d'anions de haute densité, utiles lorsque l'on veut travailler en lit fluidisé. De telles résines ont été produites à échelle industrielle, mais n'ont pas rencontré de succès commercial [37].

- ❖ **Stabilité:**

- Stabilité chimique: La stabilité chimique dépend principalement de la nature et de la structure chimique de l'échangeur. Une résine neuve peut dégager dans la solution traitée de petites quantités de « bas polymères » ou d'autres substances solubles, mais ce phénomène (dit dégrassement) disparaît rapidement après quelques cycles d'échange. Les résines synthétiques sont insolubles en solution aqueuse et dans les solvants organiques, mais sont sujets à une dégradation chimique par les réactifs oxydants (Cl_2 , Fe, acide chromique,....etc.) et par les solutions alcalines concentrées. Cette sensibilité aux attaques oxydantes devient plus faible si le taux de réticulation est élevé. Ainsi, les résines de polymérisation sont plus

résistantes aux réactifs chimiques que les résines de condensation. Aussi les échangeurs de cations sont chimiquement plus stables que les échangeurs d'anions [38].

- Stabilité thermique : Sous l'effet de la température, les résines peuvent subir une dégradation thermique qui engendre une diminution, de la capacité d'échange au cours du temps. Les squelettes de polymérisation contenant des groupements carboxyliques peuvent résister à des températures jusqu'à 160°C . Les squelettes styrène-DVB contenant les groupes sulfonate sont très stables thermiquement. Cependant, à des températures supérieures à 100°C, il peut se produire une certaine désulfonation (la forme Na⁺ étant plus résistante que la forme H⁺ à une telle dégradation)[38].

- Stabilité mécanique: La résistance mécanique varie considérablement d'une résine à une autre. Les grains de résine possédant des fissures internes se cassent facilement sous l'effet de contraintes mécaniques. La stabilité mécanique des résines commercialisées est généralement satisfaisante pour les applications analytiques ; elle devient un facteur important seulement lors des applications industrielles . Les résines macroporeuses sont les plus solides. Elles sont plus généralement utilisées dans des conditions plus dures où les contraintes mécaniques sont considérables, les résines acryliques sont plus élastiques que les résines polystyréniques et résistent généralement à toutes les contraintes mécaniques rencontrées en pratique . Les résines anioniques de type gel sont en général moins résistantes que les résines cationiques aux efforts mécaniques[38].

En général, la résistance mécanique augmente avec l'élasticité du réseau, ce qui a pour avantage d'absorber les forces de compression et d'augmenter la solidité de la résine. On détermine la stabilité mécanique d'un échangeur par un test comparatif au tamis avant et après qu'il soit utilisé pour quelques cycles d'échange, ou avant et après l'avoir fait passer au Broyeurs à boulets[38].

- Stabilité osmotique: Au cours de l'échange d'ions, la résine est soumise à un gonflement ou à une rétraction due à l'adsorption des ions. Ces mouvements d'ions créent des tensions appelées forces osmotiques pouvant amener à la destruction de la résine. Cette dernière devra toujours être conservée humide afin d'éviter une déshydratation externe des billes qui créeraient des pressions osmotiques trop élevée [38] .

- Résistance au séchage: Le séchage et la réhydratation répétée conduisent à des tensions (analogues à celles dues aux chocs osmotiques) et à la rupture de la plupart des résines de type gel. Il est recommandé de conserver toujours les résines à l'état humide [38].

- ❖ **Empoisonnement des résines:** Dans certains cas, les résines peuvent subir un empoisonnement qui peut être d'origine physique ou chimique, on peut citer :
 - $\frac{3}{4}$ Les sels de fer et de manganèse qui s'oxyde et précipitent sur la résine sous forme d'hydroxydes très peu éliminés lors de la régénération.
 - $\frac{3}{4}$ Les acides organiques (acides humiques des eaux de surfaces par exemple), pénètrent et restent pris au piège dans les résines anioniques fortes.
 - $\frac{3}{4}$ La présence d'ions possédant une affinité très élevée pour la résine et qui sont difficilement élués [38].

III.13 .Modification des résines par greffage :

Les techniques de modification des résines sont nombreuses mais ont toutes le même but qu'est de créer des greffons, de fonctionnalité plus ou moins contrôlée sur des matériaux polymère [31-46]. La modification par voie physique fait intervenir soit des rayonnements de type ultraviolet ou gamma, soit des faisceaux de plasmas, d'ions ou d'électrons. Cette méthode modifie les résines en l'absence de solvant et sans générer de sous-produits. La modification chimique quant à elle a lieu lorsqu'une solution plus ou moins réactive est mise en contact avec la résine. Il existe un cas particulier dénommé « physisorption » qu'est une méthode réversible qui induit l'adsorption d'un composé sur la surface de la résine, grâce à de très fortes interactions, cependant aucune liaison covalente ne se forme. Ci-dessous différentes techniques de modification chimique [39]:

- ❖ **La méthode « greffé sur »:** Elle consiste à attacher sur la résine un groupement fonctionnel. Les fonctions à greffer se lient sur des fonctions antagonistes présents sur la surface de la résine par le biais d'une réaction chimique, cette méthode génère des liaisons covalentes qui fixent de manière durable les fonctions [39].
- ❖ **La méthode « greffé à partir de »:** Elle consiste à immobiliser une fonction capable d'amorcer une polymérisation sur la surface de la REI, elle constituera le site d'amorçage de la fonction à greffer, qui se construira selon les étapes classiques de propagation, terminaisons et transferts [39].

III.14 Applications des résines échangeuse d'ions:

Les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans des domaines très variées, entre autre :

- ❖ **Chimie industrielle:** Les résines sont utilisées dans de nombreuses industries pour :
 - ▶ Purifier, déminéraliser des solutions ou encore piéger certaines molécules.
 - ▶ Élimination des ions d'un milieu organique (sucrierie et industries alimentaires),
 - ▶ Récupération d'ions métalliques et régénération des solutions,
 - ▶ Pour la bonne marche des centrales nucléaires, extraction de l'uranium et le traitement des produits radioactifs [39].

- ❖ **Chimie analytique:** Les résines peuvent être utilisées pour l'adsorption de plusieurs produits organiques polaires, tels que les aminoacides, colorants, composés biologiquement actifs. Aussi, comme support d'adsorption d'extractants (l'Aliquat 336, acide chromotropique, acide thiosalicylique), comme support pour la réalisation de réactions chimiques et/ou biochimiques. Elles sont préconisées lors de la récupération de cations métalliques en solution [39].

- ❖ **Traitement des eaux :** Les résines sont utilisées dans l'adoucissement des eaux, c'est-à-dire la réduction de la dureté de l'eau induite par les ions calcium Ca^{2+} , et magnésium Mg^{2+} . Elles servent aussi pour enlever les nitrates, les phosphates et la matière organiques naturelles présentes dans l'eau [39].

III.15 Phénomène d'échange d'ions:

- ❖ **Mécanisme d'échange:** Lorsqu'on met en contact une résine (par exemple résine échangeuse de cation sous forme H^+) avec une solution (par exemple solution de NaCl) contenant des ions, ces derniers traversent les mailles du réseau tridimensionnel et diffusent jusqu'aux centres actifs. Une quantité équivalente d'ions fixés passe dans la solution, jusqu'à établissement d'un phénomène réversible qui obéit en tous points aux règles d'un équilibre [40].

- ❖ **Cinétique d'échange:** A l'intérieur de l'échangeur, l'ion A diffuse à travers les pores de la matrices jusqu'à atteindre les sites actifs occupés par l'ion B. Au niveau du site actif, l'ion B est échangé par l'ion A. Cependant, le procédé d'échange d'ions fait intervenir les étapes suivantes :
 1. Diffusion de l'ion A de la résine vers la solution.

2. Diffusion de l'ion A à travers l'interface de la résine.
3. Diffusion de l'ion A dans le grain de la résine.
4. Echange de l'ion A par l'ion B à l'intérieur du grain de la résine.
5. Diffusion de l'ion B vers l'extérieur du grain de la résine.
6. Diffusion de l'ion B à travers l'interface de la résine
7. Diffusion de l'ion B dans la solution loin du grain de la résine [40].

❖ **Réaction d'échange:** L'échange d'ion est un procédé par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution, et rejette un autre ion de même signe. La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène est une réaction stoechiométrique et réversible [40].

❖ **charge d'une résine :** La charge q d'une résine échangeuse d'ions par un ion M est définie par la relation suivante:

$$q = n [M]_{\text{res}} / CE$$

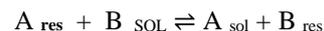
n : La charge de l'ion M (M^{n+} ou M^{n-}),

$[M]_{\text{res}}$: Concentration de M dans la résine (meq/g),

CE: Capacité d'échange de la résine (meq/g) [40].

❖ **Constante d'échange :**

Par application de la loi d'action de masse à l'équilibre :



Où: A_{res} et B_{res} sont les ions fixés dans la résine,

A_{sol} et B_{sol} sont les ions d'électrolyte en solution.

La constante K de cet équilibre à une température donnée est :

$$K = \frac{(B)_{\text{res}} (A)_{\text{sol}}}{(B)_{\text{sol}} (A)_{\text{res}}}$$

Où : $(B)_{\text{res}}$ et $(A)_{\text{res}}$ sont les activités de B et A dans la résine, $(B)_{\text{sol}}$ et $(A)_{\text{sol}}$ sont les activités de B et A en solution [40].

❖ **Coefficient de sélectivité ou facteur de partage:** Lorsque qu'on désire séparer deux éléments, le rapport de leur coefficient de partage est particulièrement intéressant à connaître. La possibilité d'effectuer une séparation de deux ions, M_1 et M_2 s'exprime

par le facteur de séparation S qui est égal au rapport de coefficient de partage rapporté à un ion standard.

Le coefficient de sélectivité est donné par la relation suivante:

$$S = PM_1 / PM_2$$

Plus S est éloigné de l'unité plus la séparation est meilleure [40].

❖ Equilibre de Donnan :

-Sorption des non électrolytes: Généralement, il n'y a pas une théorie qualitative pour l'adsorption des non électrolytes par une résine échangeuse d'ions, l'activité osmotique de la phase de résine est élevée après la dissolution des contre-ions, ce qui favorise l'adsorption des solvants polaires.

-Sorption des électrolytes et Equilibre de Donnan: L'eau de gonflement d'une résine échangeuse d'anions forte par exemple, (avant l'échange d'ions), a une composition très particulière. Cette eau ne contient que des anions (contre-ions) libres (B^-), les cations (A^+) correspondants sont fixés à la matrice, le potentiel s'établit à l'interface résine-solution est positif. Le contact avec un électrolyte (A^+B^-), entraîne l'échange anionique, mais si la concentration des co-ions (A^+) dans cette solution externe est plus élevée que les cations fixes, on aura une diffusion de ces co-ions à l'intérieur de la résine et donc une sorption de certaine quantité de l'électrolyte (A^+B^-) qui n'intervienne pas à l'échange ionique. Lorsque la coexistence de deux phases est la condition d'une inaptitude d'un ou plusieurs composés ($A^+ B^-$) ioniques de passer d'une phase à une autre, un particulier type d'équilibre est appelé (équilibre de Donnan), ce type d'équilibre est approprié pour les absorbants contenant des ions fixes, l'isotherme décrivant chaque équilibre diffère du modèle de Langmuir, Freundlich, et autres[40].

Chapitre IV : Partie expérimentale

Partie expérimentale:

IV.1 Introduction:

Les colorants sont généralement considérés comme des polluants, la quasi-totalité des travaux de recherches se consacrent alors au côté environnemental avec négligence total du cout des colorants rejetés, dont leurs recyclage peut rendre le procédé plus rentable, pour être réutilisé dans une industrie donné (textiles par exemple avec 40 millions de tonnes comme rejets), la plupart des efforts consistent alors à éliminer ces colorant soit en détruisant leurs molécules par les procédés d'oxydation avancés par exemples qui sont des procédés pouvant traiter des concentrations limitées de colorants (< 10 ppm) et dont le taux de minéralisation est jamais totale, les sous-produits de cette oxydation (non complète) incolores alors peuvent être plus néfastes que les colorants eux-mêmes, il y a aussi les procédés d'adsorption sur des déchets solides peu couteux, mais dont l'efficacité est beaucoup plus loin de celles des adsorbants traditionnels plus couteux come le charbon actif.

La nature chargée des molécules de colorants, nous a poussés à penser à leur fixation sur des résines échangeuse d'ion pour être régénéré après, et recyclé dans le procédé industriel, ce qui va à la fois économiser le cout et éviter les rejets, à cet effet, nous avons essayé d'étudier la faisabilité d'une telle proposition sur un colorant cationique qui est le bleu de méthylène

IV.2. Matériel et Méthodes Analytique:

IV.2.1. Réactifs :

❖ **Colorant** : Bleu de méthylène :

C'est un solide cristallise inodore soluble dans l'eau et dans une moindre mesure dans l'éthanol.

Le choix étudié répond aux critères suivants:

- Solubilité élevée dans l'eau
- Tension de vapeur faible
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible

Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène

- **Propriétés physico-chimique:**

Masse molaire: 319.852 g/mol

Temperature de fusion: Se décompose par chauffage au-delà de 190°C

Couleur: bleu foncé

Odeur: inodore

Point de fusion : 100°C

λ max (nm) : 664 nm

Solubilité dans l'eau: élevée.

Température de stockage: Température ambiante

❖ **Résine échangeuse cationique : PUROLITE CM-200 :**

c'est une résine commerciale utilisée pour l'adoucissement de l'eau, constituée de sulfonates de polystyrène, un polymère contenant des groupements fonctionnels sulfones $-\text{SO}_3\text{H}$, greffés sur les cycles benzéniques, l'échange cationique se fait par déplacement de l'atome H lié au groupement sulfone, la résine se présente sous forme de perles, d'un diamètre moyen de 1mm, et de texture microporeuse permettant une très grande surface de contact

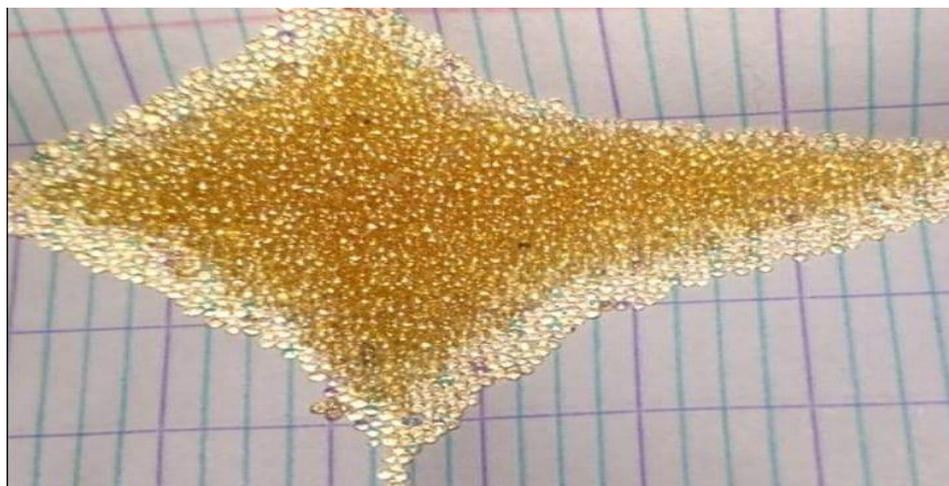
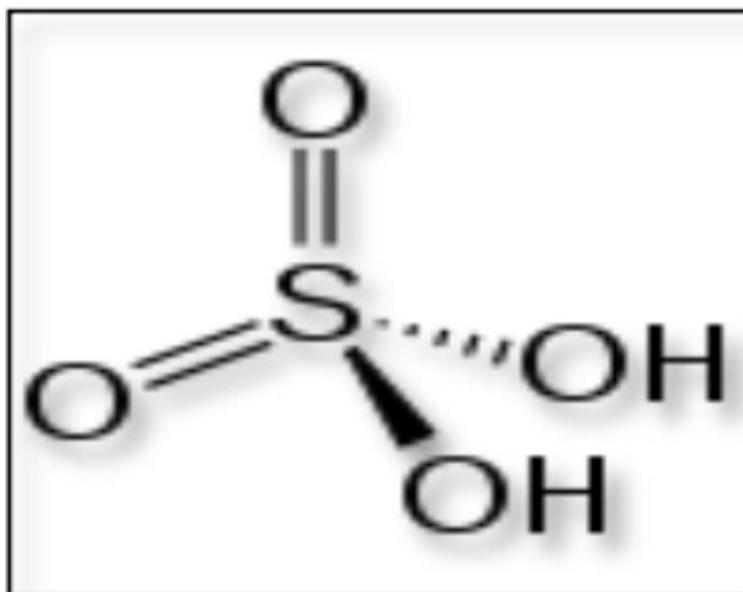


Figure IV.1 : Image de la résine prise pendant le travail au laboratoire

❖ **L'acide sulfurique :**

• **Présentation:**

L'acide sulfurique (Figure IV.2) est un acide minéral fort, un liquide incolore, inodore, corrosif, dense et épais à température ambiante, de formule H_2SO_4



FigureIV.2: Structure de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique semble avoir été connu dès le Moyen - Age. La première référence à l'acide sulfurique peut être attribuée à Jabir Ibn Hayan au VIIIe siècle, à propos de la distillation du vitriol vert 1 . En 1570, Dornaeus établit certaines de ses propriétés. Libavius présenta différentes méthodes de préparation en 1595. L'utilisation du salpêtre² dans sa fabrication fut considérée comme un progrès (1666). En 1740, Ward commença une production à grande échelle en Angleterre en brûlant du soufre en présence de salpêtre.

- **Propriétés physiques:**

- L'acide sulfurique est un liquide visqueux, incolore et inodore.
- À l'air et à température ambiante, l'acide concentré émet des vapeurs toxiques invisibles. À partir de 30°C, il émet des vapeurs lourdes, blanchâtres et piquantes.
- L'acide sulfurique fumant ou l'oléum³ résulte de la dissolution de soufre dans l'acide sulfurique. Il est miscible avec de l'eau (réaction exothermique)
- En diluant l'acide sulfurique avec de l'eau on obtient les acides sulfuriques dilués dont la concentration est indiquée en % H₂SO₄, et l'on obtient un mélange azéotrope⁴, bouillant à 338°C, qui contient environ 98% d'acide pur.
- L'acide sulfurique est un diacide, dont la première fonction acide est forte et la seconde et plus faible.

- **Ses principales caractéristiques physiques sont :**

- La masse molaire : 98.08 g/mol.
- Point de fusion : 10.31°C pour l'acide sulfurique 98 %
- Point d'ébullition : 338°C ,avec décomposition en trioxyde de soufre et eau.
- La viscosité dynamique à 25°C = 26.9 m. Pas
- Le poids spécifique de l'acide sulfurique 98 % est de 1.838 g·cm⁻³, 66° Baumé à 15°C.

• Propriétés chimiques

- Il est un acide fort, en solution aqueuse, il se dissocie totalement en ions (H⁺) et en ions sulfate. Chaque molécule de l'acide libère deux ions d'hydrogène ;
- C'est un produit déshydratant efficace: il fixe l'humidité des composés environnants. Il est utilisé comme dessiccant dans la synthèse de l'éther, de la nitroglycérine et des colorants ;
- l'acide sulfurique concentré à chaud est un oxydant puissant : il peut dissoudre des métaux peu réactifs tels que le cuivre et le mercure pour former un sulfate métallique, du dioxyde de soufre et de l'eau ;
- La dissolution de SO₃ dans l'acide sulfurique H₂SO₄ forme l'acide sulfurique fumant ou l'oléum ;
- Il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, les métaux en poudre, les carbures, les chlorates, les chromates, les nitrates, etc., en produisant une très grande ;
- Quantité de chaleur. La réaction peut être explosive. Il est soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur ;
- Si l'on verse de l'eau sur de l'acide sulfurique concentré, celui-ci explose littéralement; cette réaction violente et dangereuse est accompagnée de projection de liquide ;
- Les principaux métaux usuels sont attaqués par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène. L'acide dilué attaque le zinc, le fer, certaines fontes et le cuivre, mais n'a pas d'action sur le plomb. Concentré à froid, il n'a pas d'action sur le fer, l'acier, la fonte. Mais à chaud, presque tous les métaux sont attaqués ;
- Sous l'action de la chaleur, l'acide sulfurique se décompose en trioxyde de soufre et en eau. La réaction est pratiquement complète vers 450°C. À température plus élevée, le trioxyde de soufre est lui-même dissocié en dioxyde de soufre et en oxygène.

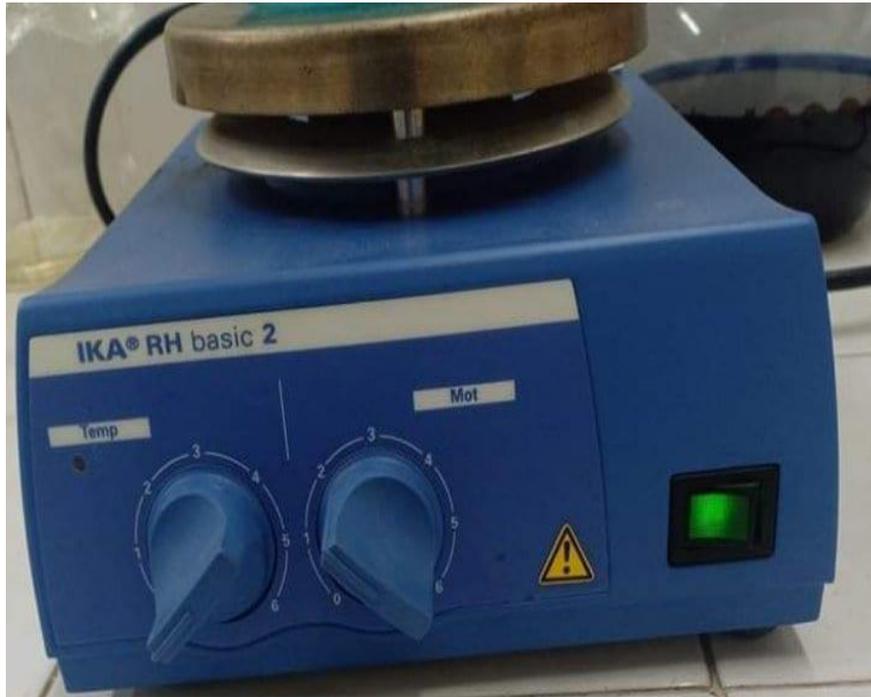
- **Synthèse et régénération de l'acide sulfurique**

L'acide sulfurique est obtenu à partir des minerais comme le cinabre⁵, la galène⁶, la blende, la stibine et essentiellement des roches des pyrites. Généralement peut être produit selon deux procédés. Le premier est connu comme étant le procédé de chambre de plomb et le second le procédé de contact.

IV.2.2. Matériels utilisés:



FigureIV.3: Différentes verreries utilisées



FigureIV.4 :Agitateur magnétique



FigureIV.5: Balance analytique

IV.2.3 Méthode analytique:

Pour suivre la concentration du colorant nous avons utilisé le spectrophotomètre, en préparant plusieurs solutions de concentrations connues et en mesurant leurs absorbances



Figure IV.6: spectrophotomètre utilisé au laboratoire

❖ Un spectrophotomètre :

est un instrument qui mesure l'absorbance A d'une solution colorée, pour une longueur d'onde λ donnée

- Une source de lumière blanche traverse un monochromateur qui sélectionne une radiation de longueur d'onde λ . Le faisceau de lumière monochromatique traverse

alors une solution colorée. Un photo capteur convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique. Enfin un analyseur traite le signal électrique et affiche la valeur de l'absorbance.

- Sur un spectrophotomètre mono faisceau, il faut faire le réglage du zéro ou réaliser "un blanc». Cela consiste à faire une mesure de l'absorbance de l'ensemble {cuve, solvant} sans l'espèce colorée puis à régler le zéro d'absorbance sur la valeur correspondante.

❖ Préréglage d'un spectrophotomètre mono faisceau :

- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde λ désirée et le sélecteur de filtre (à l'intérieur du capot) sur la position correspondant à λ .
- Régler le spectrophotomètre en absorbance (Abs). Les cuves présentent deux faces lisses et deux faces dépolies. Le faisceau de lumière doit entrer par la face lisse repérée par la flèche sur le haut de la cuve.

Réglage du blanc : remplir une cuve avec le solvant. Placer la face lisse de la cuve avec la flèche à l'intérieur du capot : la flèche de la cuve doit être en face de la flèche symbolisant le faisceau lumineux.

- Régler le zéro de l'absorbance : le spectrophotomètre indique alors 0,000. Retirer la cuve avec l'eau distillée.
- Remplir une autre cuve avec la solution du bleu de méthylène, la placer dans le spectrophotomètre et mesurer son absorbance .

IV.3 Résultats et discussion

IV.3.1. Effet de la masse de la résine :

Pour étudier l'effet de la masse de la résine sur la cinétique de la réaction d'élimination du colorant, nous avons essayé suivre l'absorbance d'une solution (1ppm) avec différentes masses de résine : 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1 et 1.1g.

Les résultats sont montrés dans la figure ci-dessous:

Préparation des solutions :

Solution mère (1000ppm)

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad \text{donc:} \quad C_f = \frac{C_i \cdot V_i}{V_f}$$

C_i = Concentration initiale (solution mère 1000ppm)

Partie expérimentale

C_f = Concentration finale (concentration désirée en ppm)

V_i = Volume initial (volume à déterminer)

V_f = Volume final (fixera 500 ml)

0.1g: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 0.1ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml. Ajoutez 0.1g de résine et agitez.

0.3g: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 0.1ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml. Ajoutez 0.3g de résine et agitez.

0.5g: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 0.1ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml. Ajoutez 0.5g de résine et agitez.

0.7g: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 0.1ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml. Ajoutez 0.7g de résine et agitez.

0.9g: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 0.1ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml. Ajoutez 0.9g de résine et agitez.

1.1g: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 0.1ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml. Ajoutez 1.1g de résine et agitez.

-Les résultats sont montrés sur les courbes de la figure IV.7 :

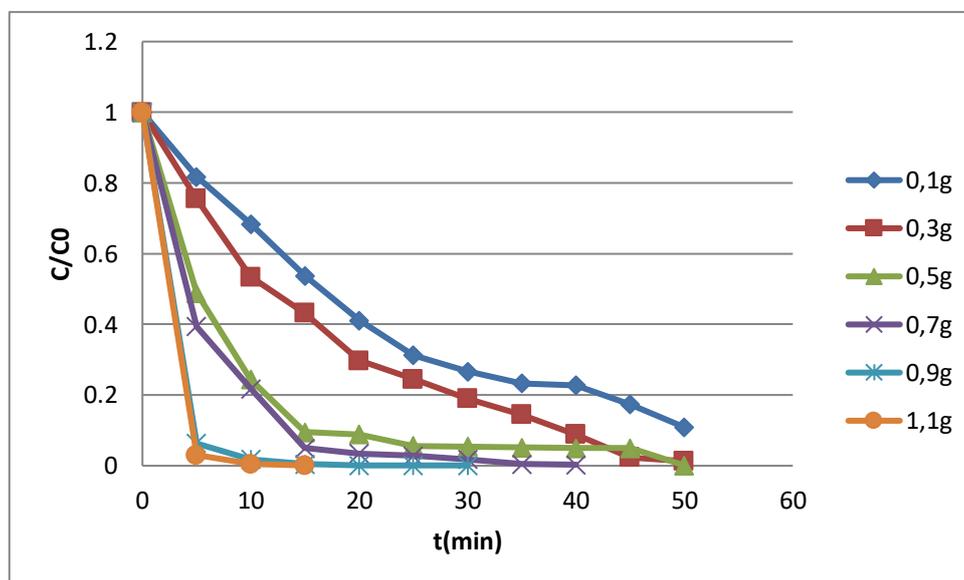


Figure IV.7: Effet de la masse de résine sur la cinétique d'élimination

On remarque d'après la figure IV.7 que plus la masse de la résine est élevée, plus la vitesse d'élimination est grande, cela est due au fait que plus la masse de résine est importante, plus

Partie expérimentale

les sites actifs seront nombreux, en effet, le temps enregistré pour l'élimination du BM totale a été de 60min pour 0.1g et de moins de 10min pour 1.1g

Cela prouve que pour un traitement d'un volume important d'une solution de BM on doit augmenter autant que possible la masse de la résine.

Afin de mieux décrire la cinétique d'élimination, on pose la réaction d'échange comme pseudo premier ordre, alors la loi cinétique s'écrit:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

C'est à dire :

$$-\frac{dC}{C} = k \cdot t$$

Par integration par rapport à t :

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \cdot t$$

$$\ln C - \ln C_0 = -k \cdot t$$



$$-\ln \frac{C}{C_0} = k \cdot t \quad \text{Equation IV.1}$$

Tracer de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps .l'ajustement de la courbe par Excel a permis de déterminer la pente (qui représente la constane de vitesse k) et le coefficient de regression R.

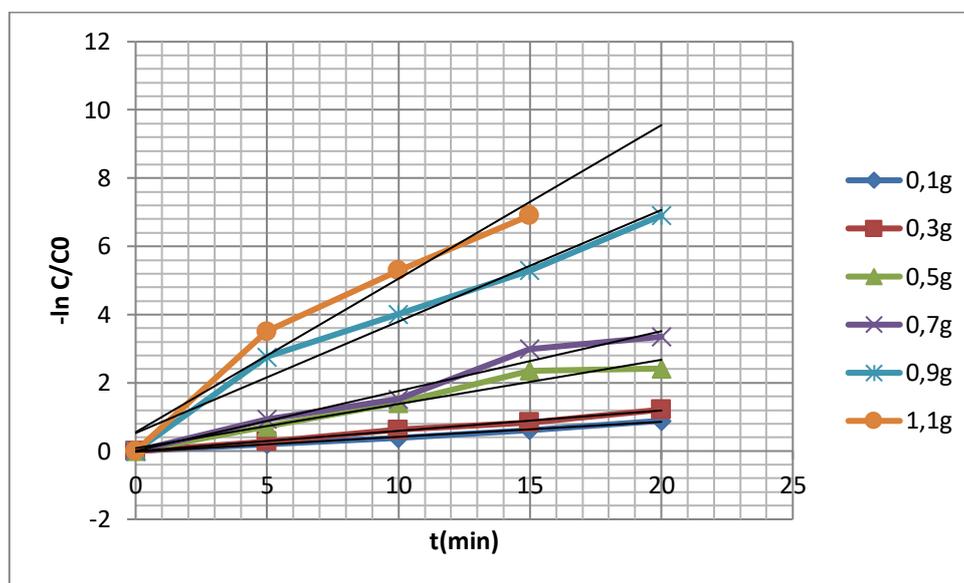


Figure IV.8:Linéarisation selon la loi du Pseudo 1^{er}ordre.

Le tableau IV.1: valeur de k et de R² pour chaque experience

La masse (g)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
K (min ⁻¹)	0.04	0.059	0.129	0.175	0.327	0.450
R ²	0.993	0.994	0.958	0.973	0.973	0.961

D'après le tableau IV.1 Les constantes de vitesse augmentent avec l'augmentation de la masse de la résine . Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la masse conduit à l'augmentation de la population des sites actifs; ce qui favorise la probabilité de collision entre les molécules de bleu de méthylène et les groupements sulfonates .

IV.3.2. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la cinétique de la réaction d'élimination du colorant, nous avons essayé d'utiliser différentes solutions avec des températures, à savoir la température ambiante, $T=30, 40, 50$ et 60°C

Préparation des solutions :

Prendre une solution de 1 ppm de bleu de méthylène et ajouter 0.5g de résine. Et nous commençons par la température ambiante (15°C). Répéter l'expérience en modifiant juste la température pour les autres opérations.

Les résultats sont montrés sur les courbes de la figure IV.9:

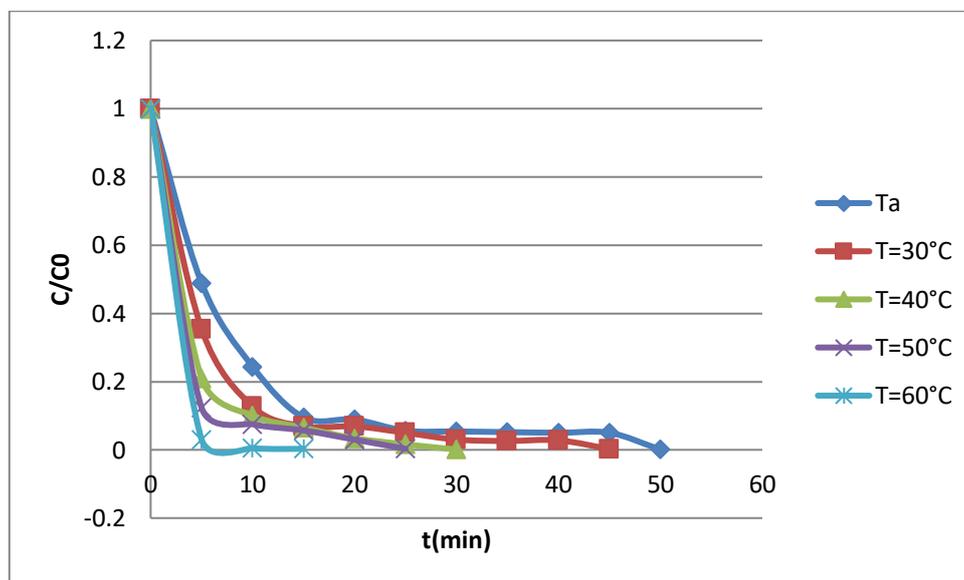


Figure IV.9: Effet de la température sur la cinétique d'élimination

Les résultats de la figure IV.15 montrent que la vitesse d'élimination augmente de façon considérable avec l'augmentation de température, une élimination totale est obtenue à moins de 10min pour la température 60°C , alors qu'elle est obtenue à environ 1heure pour la température ambiante.

Tracer de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. L'ajustement de la courbe par Excel a permis de déterminer la pente (qui représente la constante de vitesse k) et le coefficient de régression R .

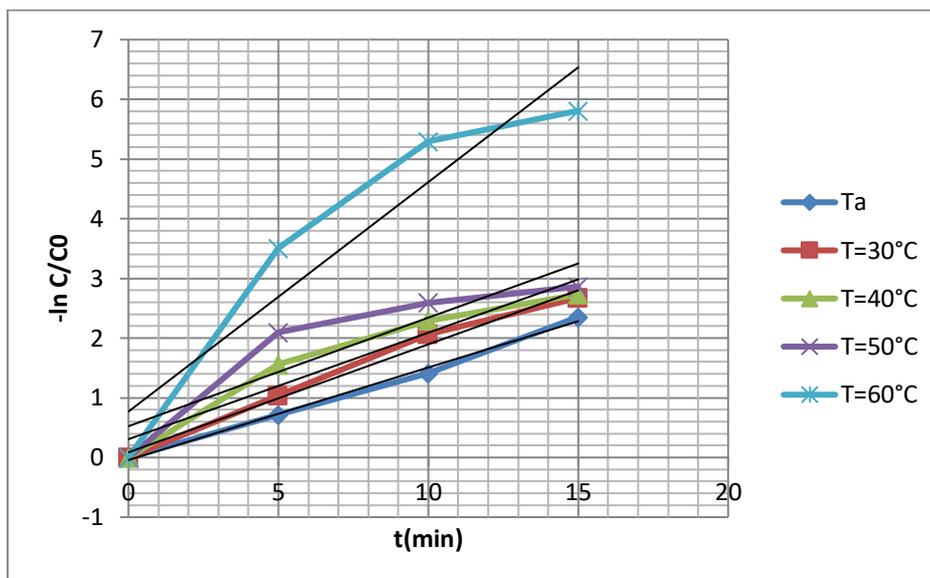


Figure IV.10: Linéarisation selon la loi du Pseudo 1^{er} ordre.

Le tableau IV.2: valeur de k et de R² pour chaque expérience

T °C	15	30	40	50	60
K (min ⁻¹)	0.143	0.207	0.312	0.419	0.701
R ²	0.994	0.987	0.923	0.817	0.891

D'après le tableau IV.2 Les constantes de vitesse augmentent avec l'augmentation de la température et cela indique que l'augmentation de la température influe positivement sur le temps de la réaction . ce qui confirme que l'interaction de la surface de la résine et les molécules de colorant est de nature chimique.

Conclusion:

Les résultats de ce chapitre ont montré que l'élimination des colorants cationiques était possible par le procédé d'échange d'ions cationiques. En effet lors de ce travail nous avons eu à constater certains points a savoir:

- ❖ la masse de résine utilisée est un facteur très important pour une élimination rapide.
- ❖ Une température élevée (de préférence à partir de 60°C) augmente très remarquablement la vitesse d'élimination.

Il faut noter aussi que l'élimination de la coloration ne dépend pas seulement de la réaction chimique, mais aussi d'autres phénomènes tel que le transfert de masse, et la diffusion dans les pores contenus dans les perles de la résine.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique qui est le BM par le procédé de l'échange ionique

Ainsi, notre recherche comporte deux volets. Le premier s'est axé sur l'élimination de colorant BM sur la résine échangeuse d'ions Tandis que:

❖ l'élimination du BM:

Dans cette partie, l'étude de l'élimination du BM par la résine .l'étude en particulier de l'influence de certains paramètres (la masse de la résine et la température) sur l'élimination de ce colorant a retenu notre attention.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que:

- La cinétique d'élimination pourrait être considéré pour comme du pseudo du premier ordre
- Plus la masse de la résine est élevée, moins vite la saturation est atteinte. Et aussi une augmentation de la vitesse de décoloration à été observée avec l'augmentation de la température

On outre on peut citer d'autres paramètres qui influer sur la vitesse d'élimination du BM qu'on n'a pas fait dans le laboratoire :

- la vitesse d'agitation optimale
- La neutralisation préalable de la résine par le NaOH
- Concentration optimal de Na^+

Références bibliographiques :

- [1] «KONE MERIAM» CINETIQUE D'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE (BM) PAR ECHANGE IONIQUE . Mémoire de master en génie des procédés de l'environnement .Université BADJI MOKHTAR ANNABA (2018) chapitre 1 page7
- [2] M. Capon, V. Courrilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique .
- [3] <https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2011-v24-n3rseau5004724/1006453ar/>
- [4] Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, université kasdi merbah ouargla faculté des sciences applique département de génie des procédés ,mémoire master académique , domaine : sciences et technologies filière : génie des procédés, spécialité : génie chimique présenté par: Birech Abir, Haffar Hadjer.
- [5] <http://tpefglescolorantsalimentaire.e-monsite.com/pages/iv-nos-differents-types-de-colorants.html>
- [6]https://www.universalis.fr/encyclopedie/azoiques/#i_3071
- [7] «KONE MERIAM» CINETIQUE D'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE (BM) PAR ECHANGE IONIQUE . Mémoire de master en génie des procédés de l'environnement .Université BADJI MOKHTAR ANNABA (2018) chapitre 1 page22.
- [8] «KHELOUL NAWEL» DEFRADATION D'UN MELANGE DE COLORANTS PAR PLASMA GLIDARC .ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTES SUBSTANCES. Mémoire de magister en chimie.Université ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM (2012) chapitre 1 page 07
- [9] «LAMRI NAIDJA» ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUESE, PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION. Mémoire de MAGISTER EN CHIMIE. UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTE(2010). Chapitre 1 page 11.
- [10] «KABOURI HANANE» ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN COLORANT CATIONIQUE SUR UNE ARGILE PROVENANT DU GISEMENT DE M'ZILA .Mémoire de master en agronomie.UNIVERSITE ABDELHAMID BEN BADIS.MOSTAGANEM(2016).chapitre 2 page 28.
- [11] «KONE MERIAM» CINETIQUE D'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE (BM) PAR ECHANGE IONIQUE . Mémoire de master en génie des procédés de l'environnement .Université BADJI MOKHTAR ANNABA (2018) chapitre 1 page32

[12] «BELAZIZIA KHAWLA» ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE SUR DIFFERENTS MATERIAUX ACTIVES, EN MILIEU AQUEUX. Mémoire de master en chimie. UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL-BOUAGHI(2018).chapitre 1 page 14

[13]: <https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2011-v24-n3-rseau5004724/1006453ar/>

[14]: « ALA ABDESSEMED » . ETUDE DE L'ELIMINATION DE L'ETHYLE VIOLET PAR ADSORPTION SUR LA KAOLINITE ET LE CHARBON ACTIF ET PAR DES METHODES PHOTOCIMIQUES EN MILIEU AQUEUX . MEMOIRE MAGISTER EN CHIMIE . CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE . (2009).Chapitre II: Page 18

[15]: « Me.BENAISSA AkILA et KACEM CHAOUICHE ». Etude DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE D'UN COLORANT SYNTHETIQUE ET D'UN TENSIOACTIF . THESE DE DOCTORAT en CHIMIE INDUSTRIELLE . UNIVERSITEMENTOURI CONSTANTINE . (2011) . Chapitre I: Page 22

[16]: <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-experimentale/synthese-organique/l-extraction-liquide-liquide>

[17]: <https://www.trevi-env.com/fr/eau-realizations/eau-overzicht/129-eau-techniekfiches-fr/265-filtration-sur-membranes#:~:text=La%20filtration%20membranaire%20est%20une,de%20polluants%20peuvent%20%C3%AAtre%20retenus.>

[18]: <https://www.1h2o3.com/apprendre/decantation/?amp>

[19]: «KONE Mariam » . Etude la CINETIQUE D'ELIMINATION DU BLEU DEMETHYLENE (BM) PAR ECHANGE IONIQUE. MEMOIRE DE MASTER EN GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA .(2018) .Chapitre II: Page 26

[20]: 12 R. Chen, J.J. Pignatello, Environ. Sci. Technol, 31, 8 (1997) 2399-2406

[21]: Hadj-Sadok, Z. M., 1999 Modélisation et estimation dans les bioréacteurs ; prise en compte des incertitudes : application au traitement de l'eau. -Thèse : Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Nice – Sophia Antipolis, France

[22]: «Mr Lamri NAIDJA » . étude la ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUEUSE,PAR VOIE PHOTOCIMIQUE ET PAR ADSORPTION. . MEMOIRE DE MASTER EN CHIMIE ANALYTIQUE PHYSIQUE ET ENVIRONNEMENT. UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE .. (2010) Chapitre IV: Page 26

[23]: «ISABELLE MONZIE » . ETUDE DES LIMITATIONS CINETIQUE PAR LA METHODE DES MICRO-COLONNES EXTENSION A L'ELECTRODEIONISATION. THESE DE DOCTORAT EN GENIE DES PROCEDES . ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES . (2003) Chapitre I: Page 28

[24]: ZAWLOTSKI G V., (2004).Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton".

[25]: «DJEBAR RAOUF » . ETUDE DE LA DECOLORATION DU (BM) EN MILIEU HETEROGENE ET HOMOGÈNE . GE MEMOIRE DE MASTER EN GENIE DES PROCEDES DEL'ENVIRONNEMENT.UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA (2019) Chapitre I: Page 13

[26] : <http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/13660/memoire.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[27]: Aurélie Mabrouk, Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression. Application et validation d'un modèle dédié. THESE DE DOCTORAT en Energétique et Procédés l'École nationale supérieure des mines de Paris , 2012 chapitre I page 12

[28] : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/echange-d-ions-j2783/>

[29]: Ed Bayer, Lewatit, Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, mémoire à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie 1992 , n°10 page 20

[30]: Isabeel Monzie , ECHANGE D'IONS POUR LA PRODUCTION D'EAU TRES PURE Etude des limitations cinétiques par la méthode des micro-colonnes Extension à l'électrodéionisation, THESE DE DOCTORAT En Génie des Procédés , Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques 2003 chapitre I page 30

[31]: Présidente: Mme Bénédicte WELTÉ, Lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine, l'agence française de sécurité sanitaire des aliments, 1-Généralités sur l'échange d'ions et utilisation des échangeurs d'ions dans le traitement d'eau, page 12, (2009).

[32] : Emilie Lafond, Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire, THESE DE DOCTORAT en Physique/Chimie , UNIVERSITE DE BOURGOGNE 2012 Chapitre I page 07

[33] Isabelle .MONZIE ; THESE, ECHANGE D'IONS POUR LA PRODUCTION D'EAU TRES PURE ; Etude des limitations cinétiques par la méthode des micro-colonnes Extension à l' électrodéionisation, 11 juillet 2003

[34] C. E. Harland. Ion exchange: Theory and practice. Ed 1995.

[35]

[36] “ZOUAI WALID” ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS AVANT ET APRES MODIFICATIONS CHIMIQUE.Mémoire de master en chimie.Univertsé M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES.2019.CHAPITRE1 PAGE 12

[37] “BERBAR YASSINE”ETUDE DE L'ECHANGE D'IONS SUR RESINES MODIFIEES ET APPLICATION A LA SEPARATION DES ANIONS NITRATESET CHLORURES.Mémoire de magister en chimie .Université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENNE (USTHB) .ALGER.2007.Chapitre 1 page 12

[38] “FEZANI OUAHIBA” ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA RESINE AMBERLYST 15 EN PRESENCE D'IONS METALLIQUES ET DE SOLVANTS ORGANIQUES POLAIRES.Mémoire de magister en chimie .Université des sciences et la technologie HOUARI BOUMEDIENNE D'ALGER.2008 chapitre 1

[39] “ZOUAI WALID” ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS AVANT ET APRES MODIFICATIONS CHIMIQUE.Mémoire de master en chimie.Univertsé M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES.2019.CHAPITRE1 PAGE 18

[40] “FEZANI OUAHIBA” ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA RESINE AMBERLYST 15 EN PRESENCE D'IONS METALLIQUES ET DE SOLVANTS ORGANIQUES POLAIRES.Mémoire de magister en chimie .Université des sciences et la technologie HOUARI BOUMEDIENNE D'ALGER.2008 chapitre 1