



FACULTE : Sciences de l'Ingéniorat  
DEPARTEMENT : Génie des Procédés

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

**DOMAINE : Sciences et Techniques**

**FILIERE : Génie des Procédés**

**OPTION : Génie Chimique**

## Thème

**EFFETS ET OPTIMISATIONS DES PARAMETRES  
OPERATOIRES DE L'ELIMINATION DES COLORANTS B.M ET  
AO10 D'UNE PHASE AQUEUSE PAR  
MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES**

**Présenté par:**

**DOUDOU Marwa**

**Dirigé par :**

**Dr BENDEBANE Farida**

**Jury de soutenance:**

- |            |          |           |     |                      |
|------------|----------|-----------|-----|----------------------|
| • ISMAIL   | Fadhel   | Président | Pr  | Université de Annaba |
| • KHELLAF  | Nabila   | Examineur | MCA | Université de Annaba |
| • KERMICHE | Messaoud | Examineur | MCB | Université de Annaba |

**Promotion : Juin 2017**

**Laboratoire: LOMOP, Université de Annaba**

# Dédicaces

Du profond de mon cœur je dédie cet humble travail à tous ceux qui me sont chers,

**A ma chère mère,** Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

**A mon adorable papa,** Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

**A ma grande sœur,** je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de santé et de réussite.

**A tous les membres de ma famille, grands et petits,** veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

**A mes chères amies,** en témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine du bonheur.

**A tous mes enseignants,** tout au long de mes études.

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Encore merci du fond du cœur,

## Remerciement

Nous remercions DIEU suprême de nous avoir montré le droit chemin et de nous avoir permis d'acquérir cet humble savoir et d'accomplir ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent à Madame BENDEBANE Farida, ma directrice de mémoire, qui a toujours su me consacrer des moments de son temps, me guider et me conseiller et me témoigner son soutien. Je souhaite lui transmettre l'expression de ma reconnaissance et ma plus profonde gratitude.

Je remercie chaleureusement tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leur exprime ma profonde gratitude.

Je suis très honorée de la présence de Madame KHELLAF Nabila, Monsieur ISMAILFadhel, et Monsieur KERMICHE Messaoud à l'Université Badji Mokhtar Annaba.

Tous je vous remercie du fond du cœur.

DOUDOUMarwa

# Table des Matières

Préface	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Extraction des colorants par les membranes liquides émulsionnées</b>	
I.1 INTRODUCTION	4
I.2. GENERALITES SUR LES COLORANTS	4
I.2.1. Introduction sur les colorants	4
I.2.2. Définition des colorants	4
I.2.3. Historique des colorants	5
I.2.3.1. Les premiers colorants	5
I.2.3.2. Origines	6
I.2.3.3. Leurs préparations	6
I.2.4. Utilisation et applications des colorants	7
I.2.5. Classification des colorants	7
I.2.5.1. Classification selon la structure	7
I.2.5.2. Classification tinctoriale des colorants	8
I.2.6. Différents familles des colorants	9
I.2.6.1. Colorants de cuve	9
I.2.6.2. Colorants à mordants	10
I.2.6.3. Colorants directs ou substantifs	10
I.2.7. Toxicités des colorants	11
I.2.7.1. Effets des colorants sur l'environnement	11
I.2.7.2. effet des colorants sur la santé	11
I.2.8. Traitement des effluents colorés	12
I.2.9. Les Procédés du Traitement des effluents liquides	13
I.2.9.1. Procédés chimiques	14
I.2.9.2. Procédés Physiques	14
I.2.9.3. Procédés biologiques	15
I.2.9.4. Procédés d'extraction liquide-liquide	16
I.2.9.4.1. Classification des systèmes et des mécanismes d'extraction	17
I.3. GENERALITES SUR LES MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES	17
I.3.1. Introduction	17
I.3.2. Définition d'une membrane	17
I.3.3. Procédés membranaires	18
I.3.4. EMULSION	19
I.3.4.1. Définition d'émulsions	19
I.3.4.2. Principe de l'émulsion	20
I.3.4.3. Caractérisations de l'émulsion	20
I.3.4.4. Utilisation de l'émulsion dans l'industrie	22
I.4. CONCLUSION	23
Références Bibliographiques	24



## **Chapitre II : Plans d'expériences**

II.1.INTRODUCTION	28
II.2. METHODE TRADITIONNELLE DES ESSAIS-ERREURS	29
II.3.CONSTRUCTION DU PLAN D'EXPERIENCE	29
II.3.1. Définition du plan d'expérience	29
II.3.2.Traitements de combinaison	30
II.3.3. Domaine expérimental et domaine d'étude	31
II.4. CHOIX DE LA STRATEGIE EXPERIMENTALE	33
II.5.DIFFERENTS TYPES DU PLAN D'EXPERIENCE	34
II.5.1.Plans de Box-Behnken	34
II.5.2.Autres types de plans d'expériences	34
II.6.LOGICIELS UTILISE	35
II.7. ANALYSE DE LA VARIANCE (ANOVA)	35
II.8. REPRESENTATION GRAPHIQUE DES EFFETS	36
II.9. VALIDATION DES HYPOTHESES ET RECHERCHE DE SOLUTION AU PROBLEME	36
II.10. CONCLUSION	37
Références bibliographique	38

## **Chapitre III : Extraction du colorant bleu de méthylène par les membranes liquides émulsionnées**

III.1.INTRODUCTION	41
III.2.MATERIELS ET REACTIFS	41
III.2.1.Réactifs	41
III.2.1.1.Réactifs de la phase externe	41
III.2.1.2.Réactifs de la phase organique	43
III.2.1.3.La phase interne (Acides)	46
III.2.2.Matériaux	47
III.3.METHODES	48
III.3.1.Contrôle de la stabilité de l'émulsion	48
III.3.2.Préparation de l'émulsion	49
III.3.3.Méthode analytique « dosage du B.M »	50
III.3.3.Procédure d'extraction	53
III.4.RESULTATS ET DISCUSSIONS	54
III.4.1.Facteurs et domaines étudiés pour le B.M	54
III.4.2.Rendements expérimentaux de l'extraction du B.M selon un plan Box-Behnken	54
III.5. ANALYSE STATISTIQUE	55
III.5.1. Analyse de la variance (ANOVA)	55
III.5.2. Modèle mathématique	56
III.5.3. Effet des facteurs	57
III.5.4. Diagramme des interactions	59
III.5.5. Test de la normalité	60
III.5.5.1. Histogramme des valeurs résiduelles du rendement	60
III.5.5.2. Droite de Henry des valeurs résiduelles	60
III.5.5.3. Rendement expérimental en fonction du rendement théorique	61
III.5.6. Graphiques du contour des réponses	62

III.5.7. Diagrammes de la surface des réponses	62
III.5.8. Optimisation	70
III.5.9. Validation du modèle	70
III.6.MECANISME REACTIONNEL DU TRANSFERT	71
III.7.CONCLUSION	74
Références bibliographiques	75

## **Chapitre IV : Extraction du colorant Acide Orange 10 par les membranes liquides émulsionnées**

IV.1.INTRODUCTION	76
IV.2. MATERIELS ET REACTIFS	76
IV.2.1.Réactifs	76
IV.2.1.1.Réactifs de la phase externe	76
IV.2.1.2.Réactifs de la phase organique	80
IV.2.1.3.Réactifs de la phase interne	82
IV.3.METHODES	82
IV.3.1.Préparation de l'émulsion	82
IV.3.2.Méthode analytique «Dosage du colorant Acide Orange 10 »	82
IV.3.3.Procédure d'extraction	86
IV.4.RESULTATS ET DISCUSSIONS	86
IV.4.1.Rendements expérimentaux de l'extraction de l'AO10 B.M selon un plan Box-Behnken	86
IV.5.ANALYSE STATISTIQUE	87
IV.5.1.Analyse de la variance (ANOVA)	87
IV.5.2.Modèle mathématique	88
IV.5.3.Effet des facteurs	89
IV.5.4.Diagramme des interactions	91
IV.5.5.Test de la normalité	92
IV.5.5.1.Histogramme des valeurs résiduelles du rendement	92
IV.5.5.2.Droite de Henry des valeurs résiduelles	93
IV.5.5.3.Rendement expérimental en fonction du rendement théorique	93
IV.5.6.Graphiques du contour des réponses	94
IV.5.7.Diagramme de la surface des réponses	94
IV.5.8.L'optimisation sous contraintes	98
IV.5.9.Validation du modèle	98
IV.6.MECANISME DU TRANSFERT	99
IV.7.Conclusion	100
Références bibliographiques	102
Conclusion générale	103
Résumé	104

## Liste des tableaux

Tableau.II.1 : Choix d'un plan d'expérience.	34
Tableau.II.2 : Principaux logiciels de plans d'expériences.	35
Tableau III.1: Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène.	42
Tableau III.2 : propriétés physico-chimique du KCl.	42
Tableau III.3 : propriétés physico-chimique du Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	43
Tableau III.4 : propriétés physico-chimique du NaCl.	43
Tableau III.5 : Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.	44
Tableau.III.6 : Propriétés physico-chimiques du Span 80.	45
Tableau.III.7 : Propriétés physico-chimique du Gasoil.	46
Tableau III.8 : Propriétés physico-chimique du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	47
Tableau III.9 : Propriétés physico-chimique du H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	47
Tableau III.10 : Propriétés physico-chimique de l'HCl.	47
Tableau III.11 : Caractéristiques et les spécificités de l' Homogénéisateur.	48
Tableau III.12 : Facteurs et domaines étudiés.	54
Tableau.III.13 : Rendements expérimentaux de l'extraction du B.M selon un plan Box-Behnken.	55
Tableau.III.14 : Effet et coefficients estimés pour la réponse du rendement de L'extraction du B.M pour les unités codées.	56
Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimique d'Acide Orange 10.	80
Tableau.IV.2 : Propriétés physico-chimiques d'Aliquat 336.	81
Tableau.IV.3 : Caractéristiques physico -chimiques de l'hydroxyde de sodium.	82
Tableau.IV.4 : Facteurs et domaines étudiés pour l'AO10.	86
Tableau.IV.5 : Rendements expérimentaux de l'extraction de l'AO10 selon leplan Box-Behnken.	87
Tableau.VI.6 : Effet et coefficients estimés pour le rendement de l'extraction de l'AO10.	88
Tableau.VI.7 : Résultats de l'optimisation.	98

## Liste des Figures

Figure.I.1.1.Ison polychrome d'Altamira (Espagne).	5
Figure.I.2.L'indigotier.	6
Figure.I.3. la pourpre.	6
Figure I.4. Principe général de la teinture avec les colorants de cuve.	10
Figure I.5. Emulsion.	20
Figure.I.6. Un émulsifiant.	21
Figure.II.1.Méthode des essais et des erreurs.	29
Figure.II.2. Mise en œuvre d'un plan d'expérience.	30
Figure.II.3.Définition du domaine d'étude	31
Figure.II.4.Effet d'un facteur.	32
Figure III.1. Structure du bleu de méthylène	42
Figure III.2.Structure de D2EHPA	45
Figure III.3.Structure chimique des constituants du SPAN 80	46
Figure III.4.Membrane liquide avant (a) et après (b) émulsification.	50
Figure III.5.Absorbance en fonction de la longueur d'onde du B.M.	50
Figure III.6.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène sans sel.	51
Figure III.7.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène avec le sel NaCl.	51
Figure III.8.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène avec le sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	52
Figure III.9.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène avec le sel KCl.	52
Figure III.10.Procédure d'extraction par les membranes liquides émulsionnées	53
Figure III.11.Effets des facteurs	58
Figure III.12.Diagramme d'interactions.	59
FigureIII.13.Histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement.	60
Figure III.14.Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement.	61
Figure III.15. Représentation graphique des réponses mesurées en fonction des réponses théoriques pour l'extraction du B.M.	61
Figure.III.16.Graphique du contour des réponses en fonction d'acide-D2EHPA à [B.M] <sub>0</sub> =50 ppm et avec le sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	62
FigureIII.17. Diagramme de la surface des réponses en fonction d'acide-D2EHPA à [B.M] <sub>0</sub> =50 ppm et avec le sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	62
Figure.III.18.Graphique du contour des réponses en fonction des sels-D2EHPA à [B.M] <sub>0</sub> =30 ppm et avec la phase interne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	63
Figure.III.19. Diagrammes de la surface des réponses en fonction des sels-D2EHPA à [B.M] <sub>0</sub> =30 ppm et avec la phase interne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	63
FigureIII.20.Graphique du contour des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> sels à la phase interne (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) et (D2EHPA) =7,5% <i>m</i> .	64
FigureIII.21.Diagramme de la surface des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> sels à la phase interne (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) et (D2EHPA) =7,5% <i>m</i> .	64
FigureIII.22.Graphique du contour des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> acides avec le sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et le D2EHPA=10% <i>m</i> .	65

Figure III.23. Diagramme de la surface des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> acides avec le sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et le D2EHPA=10% m.	65
Figure III.24. Graphique du contour des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> acides avec le sel KCl et le D2EHPA=5% m.	66
Figure III.25. Diagramme de la surface des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> Acides avec le sel KCl et le D2EHPA=5% m.	66
Figure III.26. Graphique du contour des réponses en fonction des sels _ acides à [B.M] <sub>0</sub> et (D2EHPA)=7,5% m.	67
Figure III.27. Diagramme de la surface des réponses en fonction des sels-acides à [B.M] <sub>0</sub> et (D2EHPA)=7,5% m.	67
Figure III.28. Graphique du contour des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> -D2EHPA à [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] et avec le sel NaCl.	68
Figure III.29. Diagramme de la surface des réponses en fonction du [B.M] <sub>0</sub> - (D2EHPA) à [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] et avec le sel NaCl.	68
Figure III.30. Photo représente le résultat de l'extraction du B.M dans les conditions (Std "4") : [B.M] <sub>0</sub> =50 ppm; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 7,5 % m on D2EHPA.	69
Figure III.31. Photo représente le résultat de l'extraction du B.M dans les conditions (Std « 22 ») : [B.M] <sub>0</sub> =30 ppm ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 5% m on D2EHPA.	69
Figure III.32. Photo représente le résultat de l'extraction du B.M dans les conditions Std « 1 » : [B.M] <sub>0</sub> =10 ppm; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KCl; 7,5% m on D2EHPA.	69
Fig. III.33. Photo représente le résultat de l'extraction du B.M dans les conditions Std « 21 » : [B.M] <sub>0</sub> = 30 ppm; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KCl; 5% m on D2EHPA.	70
Figure III.34. Photo représente le résultat de l'extraction du B.M dans les conditions Std « 26 » : [B.M] <sub>0</sub> = 30 ppm; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; NaCl; 7,5% m on D2EHPA.	70
Fig. III.35. Photo représente le résultat de l'extraction du B.M dans les conditions Std « 2 » : [B.M] <sub>0</sub> =50 ppm; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KCl; 7,5% m on D2EHPA.	70
Figure III.36. Photographie représente une solution traitée du B.M dans les conditions optimales.	71
Figure III.37. Schéma du transfert du colorant cationique (C <sup>+</sup> ) lors de l'extraction par membrane liquide émulsionnée.	72
Figure IV.1. la structure d'Acide Orange 10.	80
Figure VI.2. Structure de l'Aliquat 336.	81
Figure IV.3. Détermination de la longueur d'onde de l'AO10.	83
Figure IV.4. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 sans sels.	84
Figure IV.5. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 Avec le sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	84
Figure IV.6. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 avec le sel KCl.	85
Figure IV.7. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 avec le mélange (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +KCl).	85
Figure IV.8. Effets principaux des facteurs.	90
Figure IV.9. Diagramme d'interactions.	91
Figure IV.10. Histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement de l'AO10.	92
Figure VI.11. Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement de l'AO10.	93
Figure IV.12. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées pour l'extraction de l'AO10.	93
Figure IV.13. Graphique du contour en fonction de type du sels-Aliquat 336 à un niveau min pour [NaOH].	94
Figure IV.14. Diagramme de la surface des réponses en fonction de type du sels-	94

Aliquat 336 à un niveau min pour [NaOH].	
Figure.IV.15.Graphique du contour en fonction de type du sels-[NaOH] à un niveau max pour Aliquat 336.	95
Figure.IV.16.Diagramme de la surface des réponses en fonction de type du sels-[NaOH] à un niveau max pour Aliquat 336.	95
Figure IV.17.Graphique du contour en fonction de [NaOH] -Aliquat 336 avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	96
Figure.IV.18.Diagramme de la surface des réponses en fonction de [NaOH] - Aliquat 336 avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	96
Figure IV.19.Photo représente le résultat de l'extraction de l'A010 dans les conditions (Std "2"): NaOH=0.5M;KCl; 8% m en Aliquat 336.	97
Figure.IV.20. Photo représente le résultat de l'extraction de l'A010 dans les conditions (Std "5"): NaOH=1M; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 8% m en Aliquat 336.	97
Figure.IV.21. Photo représente le résultat de l'extraction de l'A010 dans les conditions (Std "6"): NaOH=1M; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 8% m en Aliquat 336.	97
Figure.IV.21. Photo représente le résultat de l'optimisation de l'extraction de l'A010.	99

## Résumé

L'objectif principal de notre travail est non seulement d'extraire les colorants Bleu de Méthylène (B.M) et l'Acide Orange 10 (AO10) séparément mais aussi de modéliser et d'optimiser les différents facteurs influençant l'extraction par les membranes liquides émulsionnées en appliquant le plan Box-Behnken.

Dans la première partie du travail nous avons suivi l'effet des différents facteurs sur l'extraction du B.M tels que la concentration initiale en colorant cationique, le pourcentage massique de l'extractant D2EHPA (5 à 10% en masse), l'effet de type de sels (NaCl, KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et l'acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en fixant le temps d'émulsification à 3 minutes, le rapport  $V_{émul}/V_{ext}$  égal à 5, le rapport  $V_{org}/V_{aq}$  égal à 1 et le temps de contact de l'extraction égal à 15 minutes. L'optimisation de l'extraction du colorant B.M donne le résultat suivant: un pourcentage d'extractant de 10% en masse, [B.M]<sub>0</sub> égale à 30 ppm en présence du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de l'acide sulfurique pour une extraction totale (R% = 100%).

Pour extraire l'AO10 par la méthode MLE, nous avons varié dans la deuxième partie du travail trois facteurs à savoir le pourcentage massique de l'extractant (aliquat 336 : 4 à 8% en masse), le type de sels (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl et le mélange Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KCl) et la concentration initiale de la base NaOH (0,5 ; 1 et 1,5M) en fixant le temps d'émulsification à 3 minutes, le rapport  $V_{émul}/V_{ext}$  égal à 5, le rapport  $V_{org}/V_{aq}$  égal à 1, la concentration initiale en colorant AO10 égale à 50 ppm et le temps de contact de l'extraction égal à 15 minutes. Le résultat de l'optimisation de l'extraction du colorant l'AO10 donne une élimination totale dans les conditions optimales suivantes : un pourcentage d'extractant de 8% en masse, [NaOH] égale à 0,5M et en présence du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les résultats des deux optimisations sont vérifiés au laboratoire au moins deux fois.

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau a longtemps été considérée comme une ressource commune non susceptible d'appropriation et accessible à tous. De nos jours, toutefois, face à l'inégale répartition de l'eau sur la planète, à l'augmentation constante de la population et à la multiplication des usages qui entraînent la surexploitation et la pollution des ressources hydriques, l'eau prend une valeur nouvelle. L'eau devient de plus en plus un enjeu stratégique, politique et commercial [1].

Dans tous les cas, la pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités et par les industries qui produisent également des eaux usées et rejettent des pollutions très diverses. Selon les produits fabriqués, les processus de fabrication et l'usage de l'eau dans ces processus, on retrouve dans ces eaux des matières organiques, des sels, des hydrocarbures, des métaux, des biocides, des micropolluants et des produits chimiques divers [2].

Au cours de ces dernières années des études réalisées sur les colorants ont montré qu'ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent alors des techniques physico-chimiques pour les dégrader [3-5].

Dans cette optique, nous allons étudier l'extraction par membranes liquides émulsionnées des colorants cationique 'Bleu de Méthylène' et anionique 'l'Acide Orange 10' qui sont parmi les colorants les plus rejetés dans l'industrie. Cette technique est avérée une meilleure méthode de traitement des effluents industriels en raison de son grand pouvoir d'élimination, de la récupération de divers polluants colorés, de sa simplicité de conception et de sa facilité d'emploi.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres : Le premier chapitre est une étude bibliographique généralisée sur la description des colorants, leurs toxicités sur l'environnement et la santé humaine , aux différents procédés de séparation utilisés dans le traitement des effluents aqueux, avec une description sur l'extraction par membranes liquides émulsionnées en se basant sur les procédés d'émulsions et d'extractions.

Le deuxième chapitre est consacré sur la définition des plans d'expériences utilisés dans notre travail.



Le troisième chapitre consiste à l'étude de l'optimisation de l'extraction du Bleu de Méthylène (B.M) par membrane liquide émulsionnée (MLE) en appliquant un plan d'expérience de second degré le plan Box-Behnken. Pour cela, la variation de quatre facteurs a été effectuée : le pourcentage massique d'extractant (D2EHPA : de 4 à 10% en masse), la concentration initiale du B.M, les sels (NaCl, KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et les acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dont l'objectif est d'avoir une élimination totale du colorant basique.

Le quatrième chapitre qui est le dernier, consiste à l'étude de l'optimisation de l'extraction de l'Acide Orange 10 (AO10) par MLE en appliquant le même plan de surface de réponse du chapitre précédent. Pour cela, trois paramètres ont été étudiés : l'effet des sels (KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et un mélange de deux sels), la concentration de la base NaOH (0,5 ; 1 et 1,5M) et le pourcentage massique d'extractant (Aliquat336 : de 4 à 8% en masse) dont le but d'avoir un bon rendement d'extraction du colorant acide.

Et finalement, une conclusion générale termine le mémoire.

### Références bibliographiques

- [1] V. Cardenas, Yenny, La construction sociale du statut juridique de l'eau : le cas du Québec et du Mexique. Thèse ou Mémoire numérique. Electronic Thesis or Dissertation ;(2012).
- [2] Association intercommunale pour le démergement et l'épuration des communes de la province de liège (aide) ; (2016) : <http://www.aide.be/accueil/epuration/la-pollution-des-eaux>.
- [3] L. Bahloul, M. Djenouhat, F. Bendebane, H. Meradi, F. Ismail, Effects of Parameters on extraction yield of Acid Orange 10 by ELM from an aqueous solution. Application of Plackett -Burman Design. International Journal of Engineering and Applied ;(2015)
- [4] M. Djenouhat et al., Separation and Purification Technology 63 :pp(231-238) ; (2008).
- [5] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Paris ; (2008).



### I.1 INTRODUCTION

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides la méthode des membranes liquides émulsionnées, elle présente la possibilité de traiter rentablement des solutions très diluées comme les solutions colorées [1-4].

Cette revue bibliographique est consacrée à la définition, la classification, l'utilisation des colorants ainsi que le risque des colorants sur la santé humaine.

Ensuite, les différentes méthodes de traitement des effluents liquides industrielles et la nécessité de l'élimination des contaminants dangereux sont citées. Quelques généralités sur les membranes liquides émulsionnées, leurs principes et leurs applications industrielles.

### I.2. GENERALITES SUR LES COLORANTS

#### I.2.1. Introduction sur les colorants

Le monde industriel utilise les colorants dans pratiquement tous les domaines que ce soit en textile et en tannerie pour colorer les tissus et cuirs, ou bien en agroalimentaire pour colorer les gâteaux, les bonbons et les boissons, ou encore en papeteries, traitement de surface, fabrication d'encre et de peintures, etc.

La particularité de ces polluants est que leur rôle de colorant industriel les contraint à ne pas pouvoir facilement perdre leur couleur par dénaturation de leur structure.

Les teintures et autres colorations dans divers produits de consommation ne doivent pas perdre de leur éclat et donc les colorants seront synthétisés de manière à pouvoir résister[5].

#### I.2.2. Définition des colorants

Les colorants ont la propriété d'absorber une partie du **spectre lumineux** dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour la couleur, et des groupements autochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer.

Une couleur est définie par sa **longueur d'onde**, ou par un mélange de longueurs

d'ondes.

Le spectre de la décomposition de la lumière blanche pourrait se résumer en trois couleurs dites « primaires » de la lumière : le rouge, le jaune, le bleu.

L'origine d'un colorant peut être naturelle (organique ou minérale) ou de synthèse [5].

C'est un produit capable par définition de teindre une substance ou un ensemble de substances d'une manière durable.

Un colorant est appelé teinture s'il est complètement soluble dans le milieu qu'il colore ou **pigment** s'il est insoluble et se disperse seulement dans la matière [5].

### I.2.3. Historique des colorants [6]

- *L'artisanat des colorants à L'antiquité de XVIII<sup>ème</sup> Siècle :*

#### I.2.3.1. Les premiers colorants

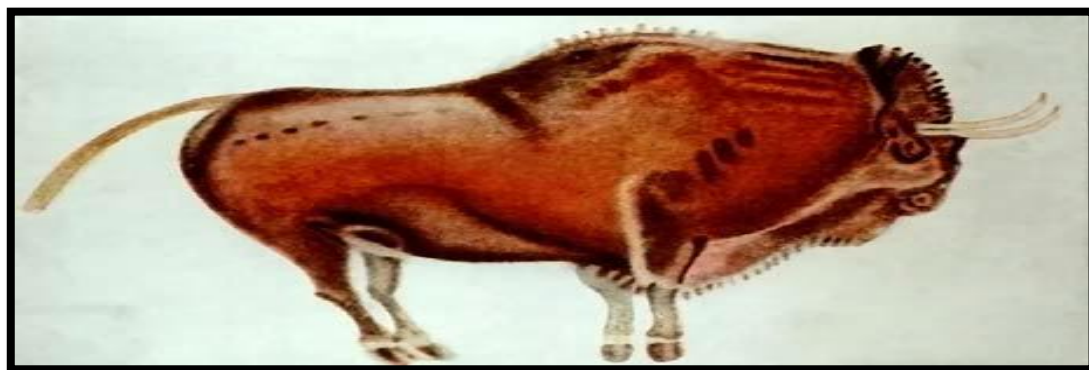
L'utilisation par l'homme de substances colorées, pour modifier l'aspect extérieur de son environnement, remonte à la plus haute antiquité : pigments minéraux et animaux : des grottes décorées Lascaux ou Altamira (**Figure I.1**).

En Chine vers 3000 ans avant J-C : teintures de vêtements attestées en différentes régions du globe.

En Inde et en Palestine vers 2000 à 1500 ans avant J-C : l'homme a utilisé la garance et l'indigo, teintures préparées à partir de plantes, comme a témoigné les plus anciens textiles.

En Égypte à partir des momies dans les tombes de pharaons datant de 2500 ans avant J-C, et aussi des pyramides Égyptiennes.

Jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle, l'état embryonnaire de la chimie organique, a limité la gamme des colorants utilisés par l'homme à une quinzaine environ.



**Figure.I.1. Ison polychrome d'Altamira (Espagne).**

### I.2.3.2. Origines

Ils sont tous extraits de produits naturels et souvent

- d'origine végétale, comme :
- **Colorant bleu** obtenu à partir de l'indigotier.
- **Colorant orange** obtenu à partir de la Carotène ou des plantes Amazonienne.



Figure.I.2.Indigotier.

- d'origine animale comme :

La pourpre des phéniciens (Liban) extraite du mollusque Murex Bran daris.

Les rouges de cochenille et kermès obtenus à partir d'insectes : la cochenille de racine que l'on trouve encore actuellement en Pologne ou en Arménie et le kermès que l'on rencontre toujours.



Figure.I.3. Pourpre.

### I.2.3.3. Leurs préparations

Le travail de l'homme sur ces colorants se limitait alors à leur extraction, souvent laborieuse, puis à leur fixation sur le support choisi, dont la fibre textile est l'exemple le

plus important. Bien sûr, l'empirisme a longtemps régné sur cet artisanat : le rôle des substances ajoutées au colorant pour le fixer sur la fibre était, en l'état de la chimie, inconnu. Néanmoins, les teinturiers savaient réaliser des coloris vifs et variés, et le développement des procédés et du commerce des colorants fut considérable. Au moyen âge, les colorants étaient acheminés en Europe par la route de la soie, venant de Chine, et l'on peut retrouver à Venise une charte de la corporation des teinturiers, qui décrit quelques-unes des "recettes" utilisées à l'époque [6].

### I.2.4. Utilisation et applications des colorants

Les colorants peuvent être impliqués dans différents domaines tels que :

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...),
- L'industrie de matières plastiques (pigments),
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorants),
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles,
- L'imprimerie (encre, papier) [7].

### I.2.5. 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 [8].

#### I.2.5.1. Classification selon la structure

- **Les azoïques** : Ils sont caractérisés par la présence du chromophore azoïque reliant deux noyaux benzéniques par exemple le **l'hélianthine** (couleur jaune ou rouge).
- **Les Anthraquinoniques**: Ils ont en commun le groupement anthraquinone.  
Couleur : Ils couvrent une gamme variée de couleurs très résistantes (bleu, turquoise).

- **Les indigoïdes** : Ils ont en commun le groupement suivant:
- **Les anthocyanines, cyanines** : Ce sont des colorants naturels. On les trouve dans les plantes et sont à l'origine de la couleur rouge des feuillages d'automne lorsqu'ils se combinent aux caroténoïdes.  
Couleurs : violette, mauve, bleue, rose et rouge.
- **Les caroténoïdes** : Ce sont les pigments naturels les plus répandus par exemple :  
Le Béta Carotène (carottes, citrouilles, orties et brocolis) [8].

### I.2.5.2. Classification tinctoriale des colorants

- **Colorants acides** : Ils peuvent réagir avec les fonctions chimiques basiques des fibres en particulier les fibres protéiniques (laine, soie, etc.) et les polyamides. Ils sont solubles dans l'eau.
- **Colorants réactifs** : Ils se fixent sur la fibre par une réaction chimique.
- **Colorants plasto -solubles ou dispersés** : Insolubles dans l'eau, ils se dissolvent dans les fibres synthétiques et les acétates de cellulose.
- **Colorants azoïques insolubles** : Ils sont directement synthétisés sur la fibre par deux réactions successives. En premier, il y a une réaction entre la fibre et le naphthol. Ensuite, la fibre est immergée dans une solution contenant un sel de diazonium qui réagit pour produire un composé azoïque coloré.
- **Colorants au soufre** : Ils subissent une oxydation après teinture pour les rendre insolubles. Ils sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne.
- **Colorants basiques ou cationiques** : Ils peuvent réagir avec les fonctions acides des fibres. Ils sont solubles dans l'eau.
- **Colorants métallifères** : Ils contiennent un ou deux cation métalliques. Ils sont utilisés dans des applications semblables au mordantage.
- **Colorants pigmentaires** : Ce sont des cristaux finement broyés, Ils sont insolubles et sont appliqués sur la fibre à l'aide d'un liant résine synthétique thermodurcissable. Le liant ne se contente pas de mouiller le pigment mais il tisse autour de lui au séchage un réseau fibreux ou cristallin, c'est ce que l'on nomme la réticulation résine (thermodurcissables). Ils sont sensibles aux frottements [9].

## I.2.6. Différents familles des colorants

### I.2.6.1. Colorants de cuve

Les colorants de cuve permettent de teindre des fibres cellulosiques (notamment le coton) en lui donnant des couleurs vives sur toute une palette de nuances.

Il est néanmoins difficile d'obtenir des nuances claires en colorant de cuve. Ces colorants ne donnent que des couleurs vives (bleu profond, rouge, jaune, etc.).

La tenue de ce colorant dans la fibre cellulosique est remarquable, il résiste en effet aussi bien aux épreuves humides (lavage, sueur, etc.).

Qu'aux intempéries et dispose d'une solidité à la lumière, il résiste même à la javel ! Ce type de colorant est appelé colorant **grand teint**, c'est à dire qu'il **résiste à l'action de l'eau de javel et également à des lavages allant jusqu'à 90°C**, c'est donc un type de colorant très fiable et qui a pris une grande importance ces dernières années dans l'industrie dans la teinture du coton.

Les colorants de cuve sont plus chers que les colorants directs et leur application est plus complexe, mais le résultat n'est pas satisfaisant au niveau de la teneur du colorant dans la fibre. Le plus connu est les colorants de cuve et l'indigo avec leurs belles couleurs bleu profond.

#### ➤ Propriétés chimiques des colorants de cuve

- Un colorant de cuve est insoluble dans l'eau.
- soluble en milieu alcalin (basique,  $\text{pH} > 7$ , souvent en présence de soude) et réducteur en présence d'hydrosulfate.
- Pour le rendre soluble, on le met dans un milieu alcalin réducteur : Il se trouve alors sous la forme d'un leuco-dérivé, c'est-à-dire le colorant de cuve sous forme soluble.
- **Pour le fixer sur la fibre**, on le remet dans un milieu insoluble (un **milieu oxydant**), car le colorant redevient insoluble dans la fibre.

**Le leuco-dérivé (forme soluble) n'a pas la même couleur que le colorant dans sa forme finale (forme insoluble). Ces différences de couleur permettront de suivre l'avancement de la teinture.** Par exemple : L'indigo qui est de couleur bleu profond dans sa forme insoluble à un leuco-dérivé jaune [10].

Le schéma ci-dessous représente le principe général de teinture avec des colorants de cuve :





Figure I.4. Principe général de la teinture avec les colorants de cuve.

### I.2.6.2. Colorants à mordants

Les colorants à mordants de type acide présentent en plus la propriété particulière de se combiner avec le chrome et certains métaux pour former des complexes insolubles.

Du fait que certaines fibres (laine, soie) ont la propriété de retenir énergiquement ces ions métalliques, on obtient par ce moyen des teintures solides.

D'un point de vue chimique, on peut les considérer comme des colorants acides contenant des groupes fonctionnels capables de former des complexes métallifères. Ils ne contiennent pas d'ion métallique dans leur molécule.

Exemples de mordants : **Alun** (sulfate de potassium et d'aluminium d'où il faut mettre le tissu dans l'alun avant de le teindre). Il sert pour les couleurs vives, **sulfate de fer, de cuivre, d'aluminium, alun de chrome.**

La couleur finale dépend du mordant, du temps de teinture, de la température, etc.. L'interaction avec la fibre s'établit par liaison ionique entre les groupes basiques du colorant et les cations d'ammonium disponibles sur la fibre.

En outre, l'ion métallique agit comme liaison entre le colorant et la fibre. Cela donne une liaison très forte qui se traduit par une excellente solidité [11].

### I.2.6.3. Colorants directs ou substantifs

Ils sont acides comparant avec les colorants de cuves, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre.

Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton, etc. les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de **Van der Waals** et des liaisons hydrogène.

Les colorants de cuve s'utilisent le plus souvent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques [11].

### I.2.7.Toxicités des colorants

#### I.2.7.1. Effets des colorants sur l'environnement

- **Eutrophisation:** 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.

- **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.

Manahan [12] 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.

**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.

Willmott et *al.* [13] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

#### I.2.7.2. Effet des colorants sur la santé

- Les colorants issus de la chimie organique sont de loin les plus nombreux, et sont responsables d'asthme et peuvent libérer des substances cancérigènes, parmi ces colorants il y a :

- **Le risque des amines aromatiques**

Des substances possiblement cancérigènes, ils sont essentiellement absorbés par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion : le risque d'absorption est aggravé du fait que les amines aromatiques sont pratiquement toutes

liposolubles.

- **Le risque des colorants azoïques**

Constituent la famille la plus importante puisqu'ils représentent plus de la moitié de la production mondiale de matières colorantes, en particulier pour la teinture des fibres textiles, les articles en cuir, matières plastiques, etc. d'où ils sont synthétisés à partir des amines aromatiques possèdent des cycles de type benzénique ayant un caractère cancérigène (certains colorants redécomposés en amines aromatiques par coupure chimique, enzymatique ou bactérienne du groupement azoïque, ce qui explique pourquoi ces colorants sont considérés comme possiblement cancérigènes, et pas seulement les composants de leur fabrication).

- La rupture des liaisons azoïques entraîne la formation d'amines primaires qui causent aussi la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

- **Le risque des colorants anthraquinoniques, polyméthiniques**[14]

Peuvent causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier pour les employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés.

### **I.2.8. Traitement des effluents colorés**

- Les industries de la tannerie sont grandes consommatrices de colorants, source importante de pollution, notamment dans les pays grands producteurs de cuir, comme la Chine et les pays du Maghreb.

- Les techniques de traitement des métaux lourds, tels que le chrome ou le cadmium, qui souvent, accompagnent les colorants, sont maintenant bien connues et maîtrisées.

Cependant, à part de leur coloration, ces produits polluent esthétiquement la flore. De plus, même si le colorant n'est pas toxique, les sous-produits de sa dégradation le sont. La production de colorants industriels pose de gros problèmes au niveau des traitements d'effluents puisque leurs propriétés les rendent souvent difficiles à dégrader.

- Pour l'industrie le colorant doit être stable à la lumière, aux agents réducteurs, oxydants et acides, aux produits de lessivage, ainsi qu'être non toxique, d'un prix de revient acceptable et facile à synthétiser et à purifier.

- Le but de l'industrie est d'éviter une dégradation naturelle de la couleur d'un vêtement, d'un bonbon ou d'un glaçage de gâteau ce qui implique donc une dégradation difficile lorsque ce colorant est considéré non plus comme produit mais comme déchet dans les rejets aqueux industriels par exemple.
- Afin d'éviter une pollution des milieux aquatiques, une réglementation stricte fixe les limites de rejet pour différents paramètres représentatifs de la qualité, bonne ou mauvaise, des effluents aqueux.
- Pour les effluents colorés il existe une réglementation bien spécifique comme pour toute autre forme de pollution.
- Après établissement d'une corrélation avec la méthode utilisant des solutions témoins de platine-cobalt, la modification de couleur, peut en tant que besoin, également être déterminée à partir des densités optiques mesurées à trois longueurs d'ondes au moins, réparties sur l'ensemble du spectre visible et correspondant à des zones d'absorption maximale.
- Pour traiter ces effluents, des procédés physico-chimiques classiques sont possibles mais dans le but de réduire la production des boues, d'autres méthodes sont utilisées, citant le traitement par voie biologique. En revanche de ces traitements donne des produits de dégradation non reconnus. L'extraction liquide-liquide est largement utilisée mais cette méthode consomme beaucoup de réactifs. Enfin, ***l'extraction par membrane liquide émulsionnée*** est une technique nouvelle offre plusieurs avantages ; mais son application pour l'élimination des colorants reste des recherches en amélioration [15].

### **I.2.9. Procédés du Traitement des effluents liquides**

Comme nous avons pu le voir auparavant, les rejets organiques sont toxiques et nécessitent des techniques de dépollution adaptées d'où des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Parmi ces procédés il y a :

- Procédé chimique,
- Procédé physique,
- Procédé biologique,
- Procédé d'extraction [16].

### I.2.9.1.Procédés 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 chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [16].
- 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 établie [17]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [18].

### I.2.9.2.Procédés physiques

#### ➤ Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Dans ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [19].

#### ➤ Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.

Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable.

En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés[19].

### ➤ **Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformées par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [20-21]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé (leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires).

### **1.2.9.3.Procédés biologiques**

La présence dans les eaux ou dans le sol de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels.

Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements aérobie (la présence de l'oxygène) et traitement anaérobie (les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène).

### ➤ **Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes.

Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [22].

Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement.

La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

### ➤ **Traitement anaérobique**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau.

Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO (demande chimique en oxygène) relativement élevée.

Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage [23-24].

### **I.2.9.4. Procédés d'extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physico-chimique de séparation de composés ou d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants [25].

➤ **L'extraction liquide-liquide pourrait être avantageusement** remplacée dans de nombreux cas par la technique des membranes liquides. Les avantages sont les suivants:

- Faible concentration d'extractant nécessaire par rapport à l'extraction par solvant grâce au processus de régénération, d'où possibilité d'utiliser des extractants chers, mais très sélectifs.
- Pas de stockage du soluté dans la membrane, d'où pas de saturation de l'extractant.
- Obtention d'un soluté en phase de désorption nettement plus concentré qu'en extraction par solvant grâce à des rapports volumiques de phase très élevés (phase externe/phase interne).
- Dimensions des équipements réduites (taille, nombre d'étages), d'où coût d'investissement plus faible qu'en extraction par solvant.
- Pas de limitation par les équilibres.
- Surface d'échange interne immense : flux de matière très élevé et cinétique rapide.
- Sélectivité possible grâce aux différences de perméabilité [25].

#### **I.2.9.4.1. Classification des systèmes et des mécanismes d'extraction**

La classification des extractants peut se faire en considérant à la fois par:

- Leurs propriétés physico-chimiques,
- Les mécanismes d'extraction qu'ils induisent.
- La propriété de groupements fonctionnels à relâcher ou à accepter des protons.
- Suivant la nature de l'extractant (neutre, acide ou basique) [26].

### **I.3.GENERALITES SUR LES MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES**

#### **I.3.1. Introduction**

Les procédés membranaires jouent un grand rôle dans le domaine de la purification des eaux. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées à cause de ces nouvelles technologies.

Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment celles des océans. Avant, elles étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques et économiques [27].

L'élément le plus important, une membrane permselective est une interface séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, ionique ou neutre. Son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres et le transport peut y avoir lieu par diffusion et induit par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique, ou de température. Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structure [28].

#### **I.3.2. Définition d'une membrane**

C'est une interface entre deux compartiments liquidiens. C'est-à-dire entre deux solutions de composition différente :

- Permettant les échanges d'eau et de solutés : intérêt d'une forte perméabilité ;
- Tout en évitant l'homogénéisation totale : doit opposer une résistance [29].

#### **➤ Séparation par membranes**

Les phénomènes d'osmose et d'osmose inverse sont connus depuis une centaine



d'années. Il a fallu, toutefois, attendre les années 60 pour voir, avec le développement des membranes synthétiques, la concrétisation industrielle de ces principes.

Depuis les années 70, les procédés de séparation par membranes ont connu un développement considérable par le nombre de membranes développées puis mises sur le marché, leurs performances et donc leur potentiel d'applications industrielles aussi bien dans le traitement des eaux que celui d'autres fluides.

Le procédé membranaire est basé sur le traitement des solutions et qui peuvent être présentées en se fondant :

- Soit sur la structure de celles-ci ;
- Soit sur le mode de transfert de l'eau et des solutés à travers celles-ci ;
- Soit par leur fonction : membrane de dessalement ou de clarification [30].

### I.3.3. Procédés membranaires

Les techniques membranaires opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression comme force motrice sont les suivantes [31]:

#### ➤ **Microfiltration (MF)**

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide-liquide. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ . Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important.

#### ➤ **Ultrafiltration (UF)**

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant ainsi que les solutés de faible masse molaire traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de taille supérieures (colloïdes, protéines, polymères) sont retenues.

#### ➤ **Nano filtration (NF)**

La nano filtration est un procédé de séparation membranaire plus récent (1990) qui se situe à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration tant au niveau du seuil de coupure (200 à 1000 Dalton) qu'au niveau de la pression transmembranaire (5 à 25 bar). Comparée à l'osmose inverse, les membranes de nano-filtration possèdent une structure moins dense qui permet d'obtenir des flux de perméation supérieurs pour des

pressions inférieures. Ce procédé sera moins coûteux car il impliquera une consommation d'énergie moindre.

En comparant aux membranes d'ultrafiltration, les membranes de nano-filtration ont une structure de pores plus resserrée et peuvent, de ce fait, rejeter les petites molécules organiques ayant un poids moléculaire de seulement 200 - 300 Dalton.

Les membranes de nano-filtration possèdent également une sélectivité spécifique vis-à-vis des espèces ioniques, une forte rétention globale pour les sels minéraux à faible concentration (jusqu'à dilution infinie).

### ➤ **Osmose inverse (OI)**

Ce procédé utilise des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. La séparation solvant-soluté se fait par un mécanisme de solubilisation.

Diffusion : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique.

## **I.3.4. EMULSION**

### **I.3.4.1. Définition d'émulsions**

Les émulsions sont des préparations généralement liquides, destinées à être administrées telles quelles ou à être utilisées comme excipient. Elles sont constituées par la dispersion d'un liquide sous forme de globules dans un autre liquide non miscible. La dispersion est généralement assurée grâce à la présence d'un ou de plusieurs émulsifiants (agents émulsionnants) qui sont le plus souvent des agents de surface (surfactifs) ou des polymères hydrophiles.

Chacune des deux phases peut renfermer un ou plusieurs principes actifs et divers adjuvants tels que des substances antimicrobiennes, des conservateurs, des épaississants, des colorants, etc. Les préparations destinées à la voie orale peuvent contenir aussi des édulcorants et des aromatisants.

Le liquide dispersé en globules est appelé phase dispersée ou interne ou discontinue.

L'autre liquide est appelé milieu de dispersion ou encore phase dispersante ou externe ou continue [32].

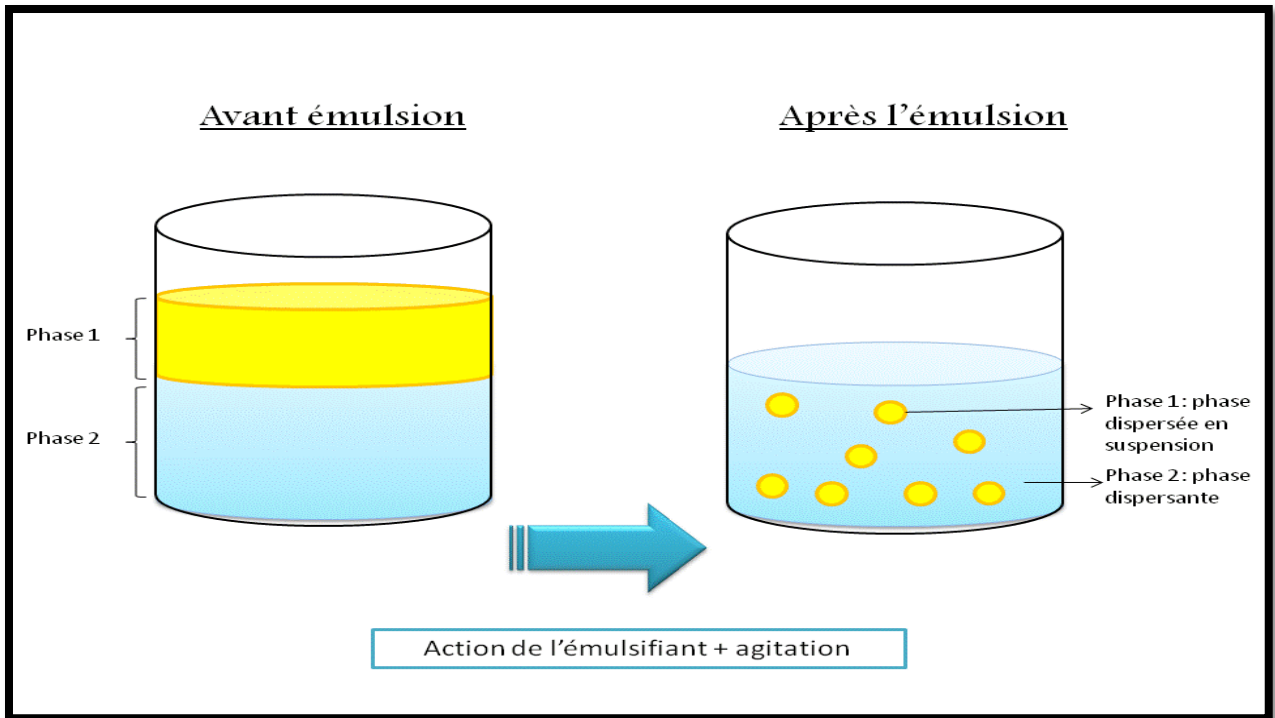


Figure.I.5.Emulsion

#### I.3.4.2. Principe de l'émulsion

Nous allons essayer de comprendre comment deux liquides non miscibles, tels que l'eau et l'huile peuvent se mélanger grâce l'émulsifiant.

Les molécules d'eau et d'huiles ne peuvent pas se mélanger car l'eau est une molécule polaire alors que la molécule d'huile est apolaire. Ainsi, la molécule d'huile ne peut pas se stabiliser avec les molécules d'eau, et ne peut pas créer de liaisons hydrogènes entre elles. Pour rendre les deux solutions miscibles, il faut rajouter un « émulsifiant » à la préparation [33].

#### I.3.4.3. Caractérisations de l'émulsion

➤ **Un émulsifiant** : il est composé de molécules tensio-actives. Les molécules présentent deux parties, de caractéristiques différentes :

- La partie lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire ;
- In pôle hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire.

Les molécules de l'émulsifiant vont enrober des gouttelettes d'huiles. Elles mettent au contact de l'huile leur partie lipophile, puis dispersent ces gouttelettes dans l'eau, en se liant aux molécules d'eau grâce à leur partie hydrophile [33].

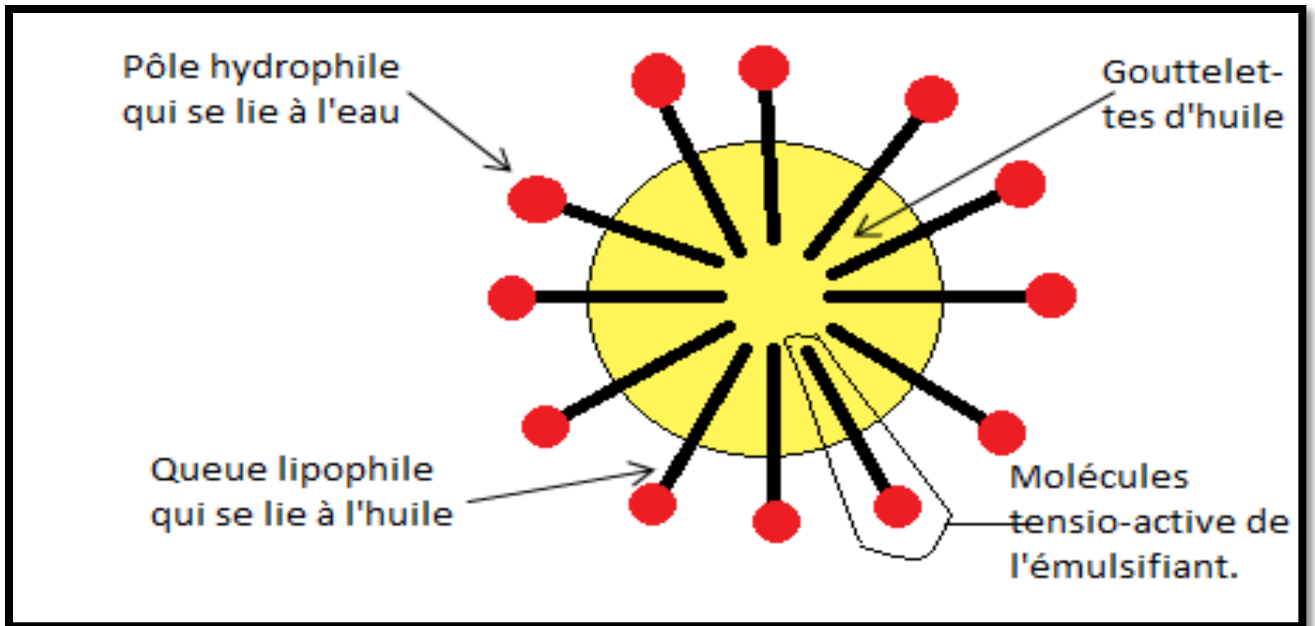


Figure I.6. Un émulsifiant

➤ **Transporteur (Extractant)**

Un transporteur ou extractant est un réactif qui forme un complexe dans le solvant avec la substance qui se partage à la phase limite du système d'extraction.

Le transporteur (agent d'extraction) peut également se départager entre les phases impliquées [34].

➤ **Diluant**

Le diluant est un liquide ou un mélange homogène de liquides dans lequel l'extractant et possible le modificateur peuvent être dissouts afin de former le solvant. Les exigences générales du diluant sont [34] :

- ✓ Mutuellement soluble avec un agent d'extraction ;
- ✓ Avoir une solvabilité élevée pour l'espèce à extraire, ce qui minimise à la fois le problème de la formation de la troisième phase et la basse capacité de chargement d'un solvant ;
- ✓ Avoir une faible volatilité et un point critique élevé, diminuant ainsi les pertes dues à la volatilité ainsi qu'aux risques d'incendie ;
- ✓ Etre insoluble dans la phase aqueuse ;
- ✓ Avoir une faible tension superficielle ;
- ✓ Pas cher et facilement disponible.

### ➤ **Formation d'une émulsion R-M [26]**

L'émulsion R-M (phase réceptrice – membrane liquide) est formée dans une cuve agitée où la phase continue est la membrane liquide et la phase dispersée est la phase réceptrice R. Cette opération permet la formation de microgouttelettes de phase réceptrice dans la phase organique de diamètre moyen compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

### ➤ **Pertraction [26]**

On introduit l'émulsion obtenue dans l'étape précédente dans une cuve agitée mécaniquement et contenant l'alimentation ou la phase à raffiner A. L'agitation entraîne la formation de globules de phase organique enfermant les microgouttelettes de la phase réceptrice R. Ces globules de diamètre moyen compris entre 0,5 et 2 mm présentent une surface spécifique d'échange allant de 100 à 1000  $\text{m}^2$ .

#### **I.3.4.4. Utilisation de l'émulsion dans l'industrie**

Les émulsions et les crèmes sont des systèmes colloïdaux couramment utilisés dans un grand nombre d'industries dont l'industrie alimentaire et des produits de consommation, l'industrie pharmaceutique, l'industrie pétrochimique et des produits chimiques spécialisés.

Ils sont formés d'une phase dispersée dans une phase liquide continue et ils sont thermodynamiquement instables.

Ces systèmes et notre connaissance de l'industrie et des applications peuvent être utilisés pour :

- Réduire le temps de formulation des crèmes et des émulsions ;
- Optimiser les formulations des crèmes et des émulsions ;
- Déterminer la déstabilisation des émulsions et des crèmes au cours du temps ou sous contraintes ;
- Étudier l'influence de la température, des vibrations (des effets du transport) et du temps sur la performance du produit ;
- Optimiser l'efficacité du produit ;
- Optimiser la stabilité et la qualité des formulations des émulsions/crèmes ;
- Garantir un produit optimal et une performance optimale du procédé ;
- Réduire le temps nécessaire pour lancer de nouveaux produits sur le marché [35].

### I.4.CONCLUSION

En conclusion, nous avons vu que les colorants occupaient une place très importante depuis quelques décennies. Ils étaient d'abord d'origine naturelle puis l'homme a appris à créer des colorants de synthèse.

Les colorants favorisent les ventes en apportant une meilleure apparence aux produits. Ils ont des effets positifs, mais la plupart posent quelques inconvénient pour l'homme puisque ils peuvent être nocifs, cancérigènes à l'origine intolérances. C'est pourquoi il existe une réglementation qui les concernant.

Et on finit par cette citation de Oliveir Messiaen « **la nature est un trésor inépuisable des couleurs** ».

## Références Bibliographiques

- [1] O. Béchiri, M. Abbessi, M.E. Samar et R. Belghiche, Extraction du complexe  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ , par membrane liquide émulsionnée. Afrique SCIENCE 03(1) 90 – 108 ; (2007).
- [2] A.Daas, O.Hamdaoui, M.H.Sammar, Effet de la concentration en tensioactif sur la stabilité de la membrane et sur l'extraction du rouge Congo par membrane liquide émulsionnée. Séminaire national sur l'eau et l'environnement ; Chlef (2009).
- [3] L. Bahloul, M. Djenouhat, F. Bendebane, H. Meradi, F. Ismail, Effects of Parameters on extraction yield of Acid Orange 10 by ELM from an aqueous solution. Application of Plackett -Burman Design. International Journal of Engineering and Applies; (2015)
- [4] M. Djenouhat et *al.*, Separation and Purification Technology 63 : pp(231-238) ; (2008).
- [5] Y. Bilik . les Colorants, les effluents colorés . Lumière : 275-288 ;(2006).
- [6] [http://tatullisab.free.fr/chimie2/activites/chimique\\_naturel/HISTORIQUE%20DES%20COLORANTS.pdf/](http://tatullisab.free.fr/chimie2/activites/chimique_naturel/HISTORIQUE%20DES%20COLORANTS.pdf/)
- [7] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d'allergologie : dermatologie professionnelle hôpital Cochin : p 565 ; (2004).
- [8] K. Venkataraman, T. Zimmermann, H.G. Kulla et T. Leisinger, The analytical chemistry of synthetic dyes. National Chemistry : Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5 ; (1901).
- [9] T. Zimmermann, H.G. Kulla et T. Leisinger. Properties of purified Orange II azoreductase, the enzyme initiating azo dyes degradation by Pseudomonas KF46. Eur. J. Biochem: pp(129, 179-203); (1982).
- [10] Notions textile ; (2013) : <http://textilenotions.blogspot.com/>
- [11] S. De Reguardati, W. Barthe, enseignants de physique chimie. Les colorants organiques utilisés en teinturerie, aspects physico-chimiques. La Garance des teinturiers : pp(9-8); (2012).
- [12] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- [13] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 pp(38-41); (1998).
- [14] Officiel prévention santé et sécurité au travail ; (2014):

[http://www.officiel-prevention.com/protections-collectives-organisation-](http://www.officiel-prevention.com/protections-collectives-organisation-ergonomie/risquechimique/detail_dossier_CHSCT.php?rub=38&ssrub=69&dossier=501)

[ergonomie/risquechimique/detail dossier CHSCT.php?rub=38&ssrub=69&dossier=501](http://www.officiel-prevention.com/protections-collectives-organisation-ergonomie/risquechimique/detail_dossier_CHSCT.php?rub=38&ssrub=69&dossier=501)

- [15] M. Kacprzak, E. Neczajet E. Okoniewska, The comparative mycological analysis of wastewater and sewage sludges from selected wastewater treatment plants. Desalinisation : pp(185, 363-370);(2005).
- [16] M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Inter J, Photochemistry .05 : p(59-67) ;(2003).
- [17] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, Environ. Sci. Technol. 25: pp(460-467);(1991).
- [18] M. Kositzki, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, Sol. Energy .77 :pp(591-600) ; (2004).
- [19] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, J. Photochem. Photobiol.Chem .198 :pp(39-45) ;(2004).
- [20] R. Enriquez, P. Pichat, Langmuir. 17:pp(6132-6137); (2001).
- [21] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Appl.Catal.B-Environ.26 :pp(193-206) ;(2000).
- [22] J. Cunningham, G. Al-Sayyed, S. Srijaranai, Adsorption of model pollutants onto TiO<sub>2</sub> particles in relation to photoremediation of contaminated water. Aquatic and surface photochemistry, chapter 22, CRC Press;(1994).
- [23] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, Sep. Purif. Technol. 28:pp( 87-102); (2002).
- [24] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. J. Chem. Soc ; Faraday Trans. 86 : pp(3935-3941); (1990).
- [25] J. Draxle , R. Marr, Chem. Eng. Process. 20 :pp(319-329) ; (1986)
- [26] R. E Terry, N. N Li, et W. S Ho, Extraction of phenolic compounds and organic acids by liquid membranes. Journal of Membrane Science 10(2-3): pp (305-323); (1982).
- [27] J. Mallevalle, P.E .Odendaal., M.R. Wiesner, The emergence of membranes in water and waste water treatment. Water treatment Membranes Process. Chapitre 1; McGraw-Hill: p10 ; (1996).
- [28] J-P. Brun. Procédés de séparation par membrane. pp(88-136) ; (1989)
- [29] J .G . Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model, a review. J. Membr. Sci. 107: pp(1-21); (1995).



- [30] S.A. Degrémont, Mémento technique de l'eau - Tomes 1 et 2. 10<sup>e</sup> édition, pp1718; (2005)
- [31] A. Alami-Younssi, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrasin. Cot L, Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane, Application to environmental process J. Membr. Sci. 102:pp( 123-129) ;( 1995).
- [32] <https://cuisinemoleculaire sensorielle.wordpress.com/2011/12/27/lemulsion/>
- [33] La gastronomie moléculaire, une histoire de grands chefs ou de scientifiques ? : <http://tpe-cuisine-moleculaire49.e-monsite.com/pages/l-emulsion.html>
- [34] M. Mesli, Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Thèse de Magister .Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen;(2012).
- [35] Caractérisation de la taille, du potentiel zêta et des propriétés rhéologiques d'émulsions et de crèmes : <http://www.malvern.com/fr/industry-applications/sample-type-form/emulsions-creams/>

## **II.1.INTRODUCTION**

Les plans d'expériences sont utilisés depuis près d'un siècle, à l'origine par les agronomes [1-2]. Cette démarche aide l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à solutionner les problèmes [3].

L'expérimentation doit être optimisée car l'objectif est d'obtenir des informations de plus fiables possibles en un minimum d'essais.

Les plans d'expériences est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but de retirer l'information correspondante à l'objectif.

De faire une modélisation des conditions optimales d'un problème par la mise au point d'une stratégie méthodologique ou on a pu établir un modèle mathématique permettant de répondre à une minimisation du nombre nécessaire d'expériences qui permet un gain en temps et en coût financier.

Depuis les premières publications par Fisher, les plans d'expériences sont utilisés dans de très nombreux domaines : agronomie, biologie, calcul numérique, chimie, électronique, marketing, mécanique, physique, etc. et cela, à tous les niveaux, depuis la recherche fondamentale jusqu'à la satisfaction du client [2].

L'optimisation de différents problèmes nécessite les calculs numériques intensifs et mène ainsi à des nouveaux défis techniques tels que les plans de Plackett et Burman [4], la notion de surface de réponse [5-6], l'application de cette notion au cas particulier des mélanges [7], les plans optimaux [8]. Ils fournissent des résultats faciles à présenter à des non spécialistes. De plus, ces plans permettent de [9]:

- Etudier un grand nombre des variables;
- Détecter les interactions entre ces variables ;
- Détecter les zones optimales du domaine d'étude ;
- Obtenir un modèle expérimental du phénomène ;
- Obtenir une meilleure précision.

## II.2. METHODE TRADITIONNELLE DES ESSAIS-ERREURS

La méthode traditionnelle, appelée aussi essais-erreurs consiste à varier un seul facteur à la fois entre deux essais consécutifs. Les essais sont effectués de manière séquentielles, sans planification préalable de l'ensemble des essais à réaliser. L'interprétation des résultats se fait donc pas à pas, en comparants d'où on décide d'arrêter ou de continuer les essais, en tire des conclusions (**Figure.II.1**) [1].

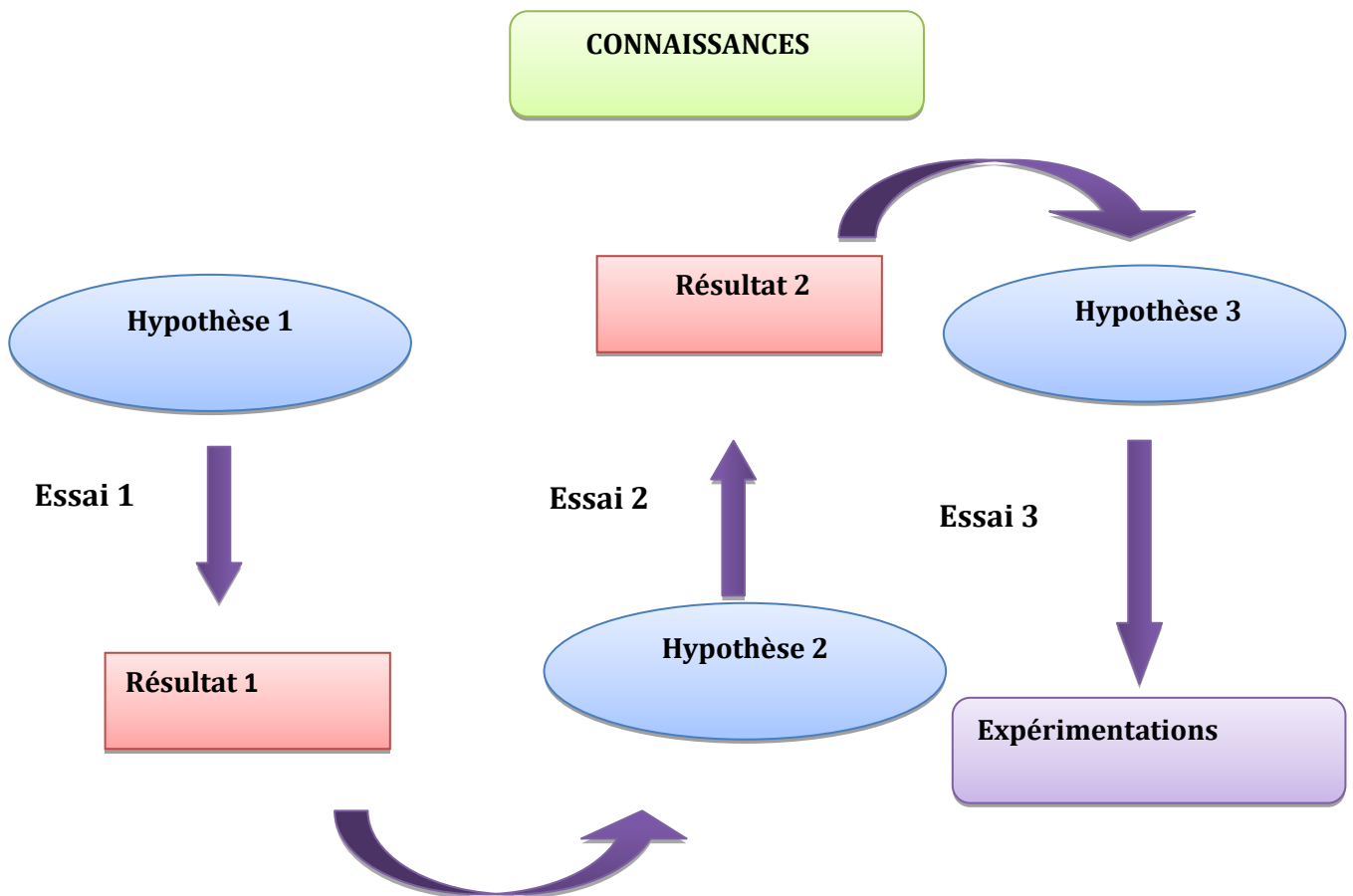


Figure.II.1.Méthode des essais et des erreurs.

## II.3.CONSTRUCTION DU PLAN D'EXPERIENCE

### II.3.1. Définition du plan d'expérience

La science de l'organisation des essais et de la modélisation des résultats expérimentaux nécessite une terminologie adaptée, précise et une mise en œuvre rigoureuse. C'est pourquoi on donne la terminologie appropriée [10-11].

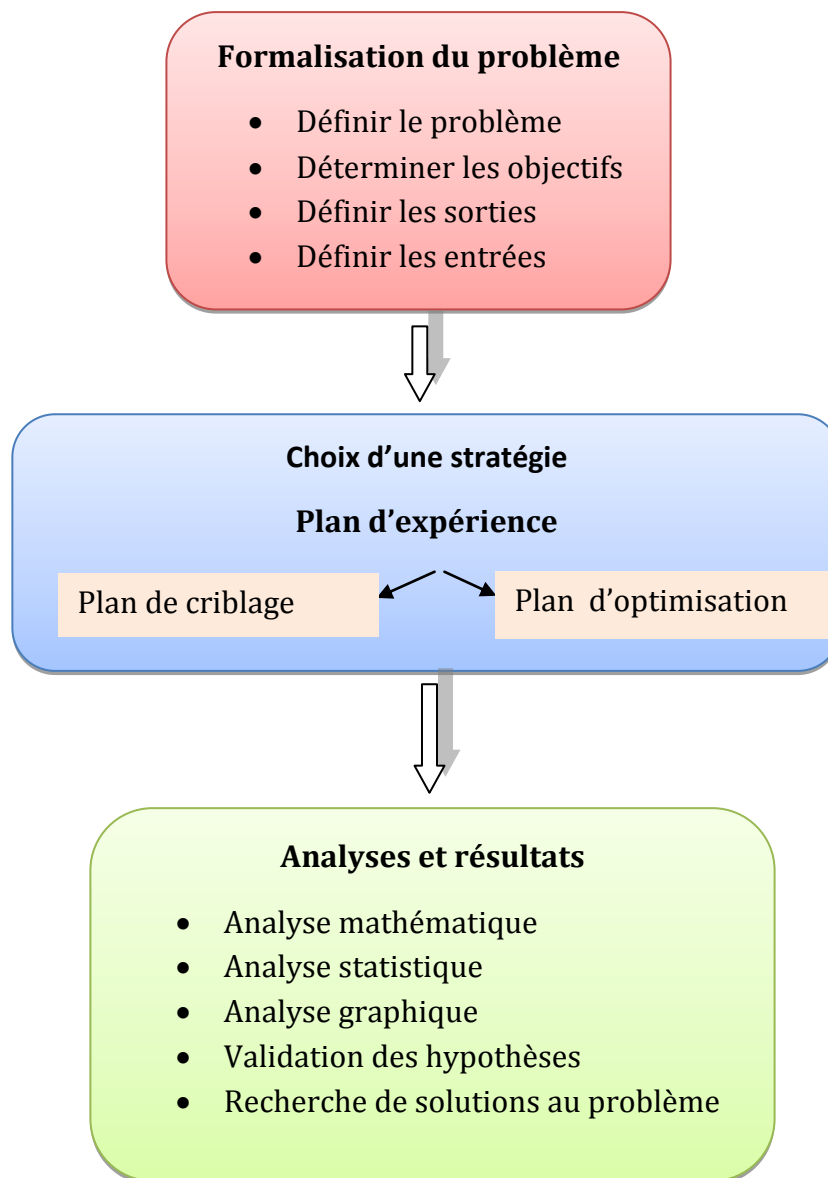


Figure.II.2.Mise en œuvre d'un plan d'expérience.

### II.3.2.Traitements de combinaison

Le traitement de combinaison est la combinaison des paramètres de plusieurs facteurs dans un essai expérimental [12].

Chaque variable est fixée à une valeur appelée modalité pour les facteurs qualitatifs et les facteurs quantitatifs.

Parfois, on utilise le terme variante pour les facteurs qualitatifs et niveau pour les facteurs quantitatifs [13].

### II.3.3. Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats.

Lorsqu'il y a  $n$  facteurs, il faut raisonner dans des espaces à  $n$  dimensions.

Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs  $x$  et  $y$  à deux niveaux (+) et (-).

Le domaine expérimental est le plan  $x$ - $y$  dans lequel toutes les valeurs de  $x$  et de  $y$  sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés.

On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur (surface en tramé bleu de la figure II.3) [14].

Avant toute étude, il fut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est-à-dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier. A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on détermine le domaine expérimental possible, du fait des contraintes théoriques, expérimentales et techniques [1].

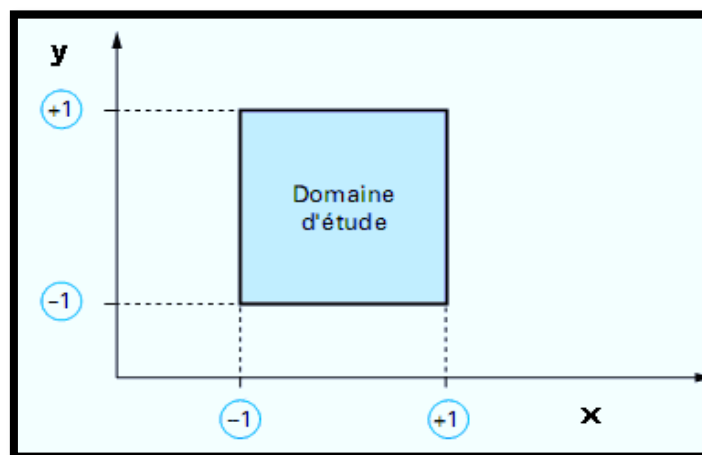


Figure.II.3.Définition du domaine d'étude [15].

#### a) Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur  $X$  correspond à la variation de la réponse  $Y$  lorsque  $X$  passe d'une valeur  $X^-$  (-1) à une autre valeur  $X^+$  (+1).

L'effet moyen d'un facteur représente l'influence du facteur sur la réponse quand il passe du niveau moyen 0 au niveau (+1) ou du niveau (-1) au niveau 0. Graphiquement, plus l'inclinaison est forte plus l'effet est important [9].

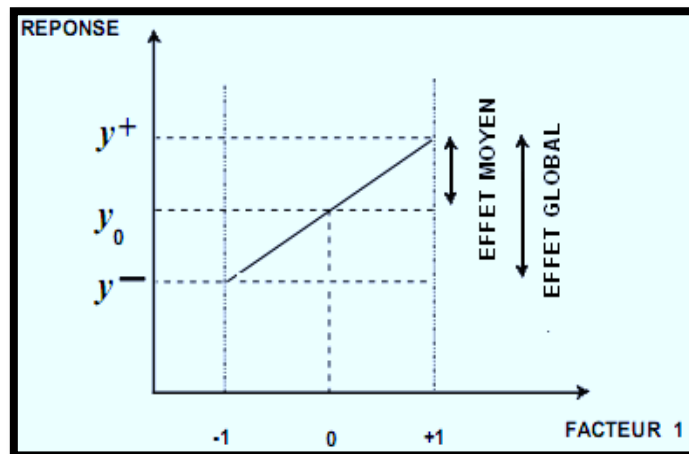


Figure.II.4.Effet d'un facteur.

### b) Notion de l'effet significatif

Cet effet est utilisé dans le sens restreint de la signification statistique.

En d'autres termes, si un effet significatif existe, il y a une forte probabilité (95%, 99%, 99,9%) que l'effet soit réel c'est à dire différent de zéro.

Toutefois, il doit être prudent de ne pas confondre statistiquement « significatif » et « important ». Un effet significatif peut être encore faible. On évalue le seuil de signification de ces résultats au moyen d'une analyse statistique [17].

### c) Niveaux codés des facteurs [15]

En transformant l'échelle de mesure pour un facteur, la valeur haute devient donc (+1) et la valeur basse devient (-1). Le codage est une transformation linéaire et simple de l'origine de l'échelle de mesure.

Si la valeur haute dans l'échelle originale est  $X_h$  et la valeur basse est  $X_b$ , la transformation de l'échelle prend alors une valeur originale quelconque  $X$  convertie en  $(X-a)/b$ , où  $a = (X_h + X_b)/2$  et  $b = (X_h - X_b)/2$ .

Pour faire le retour à l'échelle de mesure originale, on prend seulement la valeur codée et on la multiplie par  $(b)$  et on ajoute  $(a)$  :  $X = b \times (\text{valeur codée}) + a$ .

### d) Erreur

L'erreur est la variation inexplicable dans un ensemble d'observation. Dans les plans d'expériences, on distingue deux types d'erreurs :

- L'erreur aléatoire (**Randomerror**) appelée aussi erreur expérimentale, est une erreur due à la variation naturelle dans un processus ;

- L'erreur de manque d'ajustement (**Lack of Fit Error**) est une erreur qui se produit lorsque l'analyse omet un ou plusieurs termes importants ou des facteurs du modèle mathématique [18].

### e) Répétition

La répétition est le fait d'établir le même traitement de combinaison plus d'une fois, elle permet d'estimer l'erreur aléatoire indépendante de l'erreur de manque d'ajustement [18].

### f) Randomisation

La randomisation (distribution aléatoire), c'est-à-dire la répartition « au hasard » des différents traitements au sein des différentes parties d'une expérience avec des unités expérimentales différentes, permet d'obtenir des estimations non biaisées de la variabilité résiduelle et de l'influence des traitements [19].

### g) Blocage

Le bloc est le regroupement des essais selon des facteurs nuisibles aussi appelés facteurs secondaires qui ne sont pas de l'intérêt principal de l'expérience mais qui doivent être tenues en compte lors de la conduite de l'expérience [20].

### h) Modèle mathématique

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs [18].

Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses dans le domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [21].

## II.4. CHOIX DE LA STRATEGIE EXPERIMENTALE[1]

Les plans d'expériences ont pour but d'apporter le maximum d'informations avec un minimum d'expériences. La méthodologie des plans d'expériences consiste à fabriquer un « modèle empirique ». Pour cela, le choix du plan d'expériences à mettre en œuvre dépend du posé. Dans ce mémoire, un seul type de plan sera abordé : le plan d'optimisation de seconde degré de type Box-Behnken.

Les plans d'optimisation ou plans à surface de réponse permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

**Tableau.II.1. Choix d'un plan d'expérience [15].**

Nombre des Facteur	Objectif Comparatif	Objectif Criblage	Objectif Surface de Réponse
1	Plans Complètement Randomisés à un Facteur	/	/
2-4	Plans en Blocs Randomisés	Plans Factoriels Complets ou Fractionnaire	Plans composite ou Box-Behnken
5 ou plus	Plans en Blocs Randomisés	Plans Factoriels Fractionnaire ou Plackett-Burman	Cribler premièrement pour réduire le nombre des facteurs

## II.5.DIFFERENTS TYPES DU PLAN D'EXPERIENCE

### II.5.1.Plans de Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken ne contient ni un plan factoriel complet ni un plan fractionnaire [4]. Ce plan comporte 3 niveaux par facteur. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs. Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un ou plusieurs points centraux [9].

### II.5.2.Autres types de plans d'expériences[15]

Il existe plusieurs types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations.

- les plans factoriels complets;
- les plans factoriels fractionnaires;
- les plans de Plackett et Burman;



- les plans Taguchi;
- les plans pour surfaces de réponses;
- les plans de mélanges;
- les plans complètement randomisés;
- les plans des blocks randomisés.

## II.6.LOGICIELS UTILISES

Avec tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique et le calcul des coefficients on fait appelle aux logiciels de plan d'expérience permettent de construire les plans sur mesure et qui sont spécialement programmés pour calculer aussi les réponses dans tous les domaines pour :

- Déterminer les zones d'intérêt ;
- Effectuer les analyses de variances,
- Tracer des courbes d'iso-réponses.

**Les principaux logiciels de plans d'expériences et les sites internet correspondants sont indiqués dans le (Tableau II.2)**

**Tableau.II.2 : Principaux logiciels de plans d'expériences [16].**

Logiciels	Sites des logiciels
JMP	<a href="http://www.jmpdiscovery.com">http://www.jmpdiscovery.com</a>
Minitab	<a href="http://www.minitab.com">http://www.minitab.com</a>
Statistica	<a href="http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica">http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica</a>
Stagraphics	<a href="http://www.sigmaplus.fr">http://www.sigmaplus.fr</a>
Unscrambler	<a href="http://www.camo.no">http://www.camo.no</a>
Pirouette	<a href="http://www.infometrix.com">http://www.infometrix.com</a>
Modde	<a href="http://www.umetrics.com">http://www.umetrics.com</a>

## II.7. ANALYSE DE LA VARIANCE (ANOVA)

### a)Diagramme des effets [9]

Pour identifier les quelques facteurs "vitaux" ou les variables clés qui influencent la réponse et le diagramme de Pareto aident à identifier ces facteurs essentiels en comparant la valeur de ces effets et en évaluant leur signification statistique.

**b) Droite de Henry des effets [15]**

Dans la droite de Henry des effets, les points qui ne sont pas près de la ligne indiquent généralement des effets importants. Comparés à des effets de moindre importance, les effets importants ont une valeur plus élevée et sont plus éloignés de la ligne ajustée. Les effets de moindre importance ont une valeur peu élevée et sont centrés autour de zéro.

**II.8. REPRESENTATION GRAPHIQUE DES EFFETS[9]**

Les graphiques permettent de visualiser les effets principaux des facteurs et leurs interactions.

**a) Diagramme des effets principaux [15]**

Un effet principal se produit en cas de modification de la réponse des moyennes de niveaux d'un facteur. On peut utiliser les graphiques des effets principaux pour comparer la puissance relative des effets de différents facteurs.

**b) Diagramme des interactions [15]**

Un diagramme **d'interaction** montre l'impact exercé par la variation des valeurs d'un facteur sur un autre facteur. Il est utilisé en conjonction avec une analyse de la variance. Il est utile pour juger de la présence d'interactions entre facteurs. Une interaction se produit lorsque la variation de la réponse résulte de la variation d'un facteur d'un premier niveau à un second niveau diffère de la variation de la réponse résultante, de la variation d'un autre facteur, du même premier au même second niveau.

**II.9. VALIDATION DES HYPOTHESES ET RECHERCHE DE SOLUTION AUPROBLEMES[1]**

L'analyse des résultats d'essais permet d'identifier une combinaison optimale des facteurs qui n'a pas forcément fait l'objet d'un essai dans le plan. Il faudra alors tester la combinaison optimale, qui n'a pas été faite dans le plan d'expérience, ce qui arrive fréquemment avec cet essai final, on rejettera ou pas le modèle proposé. De plus, quand on arrive à l'étape de l'analyse finale, il faut savoir si les résultats obtenus par l'analyse sont possible ou non.

- Si oui, le plan d'expérience aura joué son rôle et permis de mettre en évidence les facteurs influents et/ou d'optimiser la réponse.

- Si non, il faudra alors examiner les conditions dans lesquelles ont été effectuées les expériences et vérifier si des facteurs influents n'ont pas été oubliés ou s'il ne se cache pas un effet d'interaction entre deux facteurs ou encore d'autre choses.
- A ce stade, il faut décider en collaboration avec l'expérimentateur quelles sont les nouvelles stratégies à entreprendre.

Les conclusions obtenues seront capitalisées dans des rapports de synthèse dans lesquels devront apparaître les influences mises en évidence, la solution optimale retenue et les perspectives.

### **II.10. CONCLUSION**

La méthode des plans d'expériences, consiste en un ensemble homogène d'outils visant à établir et à analyser les relations existants entre les grandeurs étudiées (réponses) et leurs sources de variation (facteurs).

## Références bibliographique

- [1] P.Chagnon, Les plans d'expériences partie 1 : Principes généraux, Revue: Contrôles- Essais- Mesures. pp (69-70,72) ; avril (2005).
- [2] P.Dagnelie, Le plan d'expérience évolue. Revue MODULAD, N° 38;(2008).
- [3] S. KARAM, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt.thèse de doctorat. Université de Limoges;(2004).
- [4] R.L. PLACKETT, J.P. BURMAN, The design of optimum multifactorial experiments, Biomertika.33(4):pp(305-325);(1946).
- [5] G.E.P.Box, multi-factor designs of first order, Biomertika .39(1): pp (49-57);( 1952).
- [6] G.E.P.Box and K.B. Wilson, on the experimental attainment of optimum conditions (with discussion).journal of statistical royal society, Ser.B,13(1), pp( 1-45);(1951).
- [7] H.Scheffé, experiments with mixtures, J.R.Statist.Soc.Ser.B, 20(2), pp(344-360).
- [8] J.Kiefer, optimum experiment designs (with discussion), J.R.Starust.Soc.Ser.B.21 (2), pp(272-319);(1959).
- [9] F.Picau,MethodologieExperimentale : les plans d'expériences, Cours de plan d'expérience IUT CHIMIE. 2<sup>ème</sup>année ;( 2001).
- [10] J.Goupy,La méthode des plans d'expériences. Paris ;(1988).
- [11] J.Goupy et L.Creighton,Introduction aux plans d'expériences, 3<sup>ème</sup> édition, Dunod, l'usine nouvelle. Chapitre 10 et 1,8,15. Paris ;( 2001-2006).
- [12]Engineeringstatisticshandbook.Chapter5, Process Improvement ;(2006) :  
<<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm> >
- [13] J.J. Driesbeke, Jeanne Fine, Gilbert Saporta. Plans d'expériences: applications à l'entreprise. Publié par Editions TECHNIP ;(1997).
- [14] J. Goupy. Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, Volume PE 230 : pp (1-28) ;(1998).
- [15] L.Bouziane. Étude des effets des paramètres opératoires de l'élimination du cadmium et du zinc par la sciure de bois. Application du plan d'expériences de PlackettBurman ». Université de Badji Mokhtar Annaba, thèse de doctorat ;(2008).
- [16] J. Goupy, pratiquer les plans d'expériences. L'usine nouvelle.Dunod. Paris ; (2005).

- [17] J. Goupy, Les plans d'expériences. Tutoriel. Revue Modulad.N°34 ;(2006).
- [18] P. Dagnelie, La planification des expériences : choix des traitements et dispositif expérimental. Journal de la société française de statistique.141 (1-2), pp(5-29) ;(2000).
- [19] A.L. Gareth, M. Didier, P-T-LuuRoger.Pharmaceutical experimental design. Publié par Informa Health Care ;(1998).
- [20] J. GOUPY, plans d'expériences pour surfaces de réponse, génie industriel. Dunod. Paris; (1999).
- [21] J. Mare-Azaïs. Composantes de la variabilité des plans d'expériences. Laboratoire de statistique et probabilité-UMR CNRS C55830, université Paul Sabatier-31062-Toulouse Cedex 4.

## **III.1.INTRODUCTION**

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [1].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent l'extraction des colorants par les membranes liquides émulsionnées [2].

L'objectif principal de cette partie du travail est d'optimiser l'extraction du colorant Bleu de Méthylène en étudiant les différents facteurs qui influent sur le rendement d'extraction. Les facteurs étudiés sont le type de sels, le type d'acide de la phase interne, la concentration initiale du colorant B.M et aussi la concentration massique en extractant.

Les quatre (4) paramètres prennent chacun trois (3) niveaux selon le plan Box- Behnken (voir le tableau II.1). La matrice d'expérience est constituée de 27 expériences en appliquant ce plan d'expérience.

Le plan Box-Behnken permet de minimiser le nombre d'expérience, gagner du temps, d'argent, dont l'objectif est d'obtenir une élimination totale du B.M.

## **III.2.MATERIELS ET REACTIFS**

### **III.2.1.Réactifs**

#### **III.2.1.1.Réactifs de la phase externe**

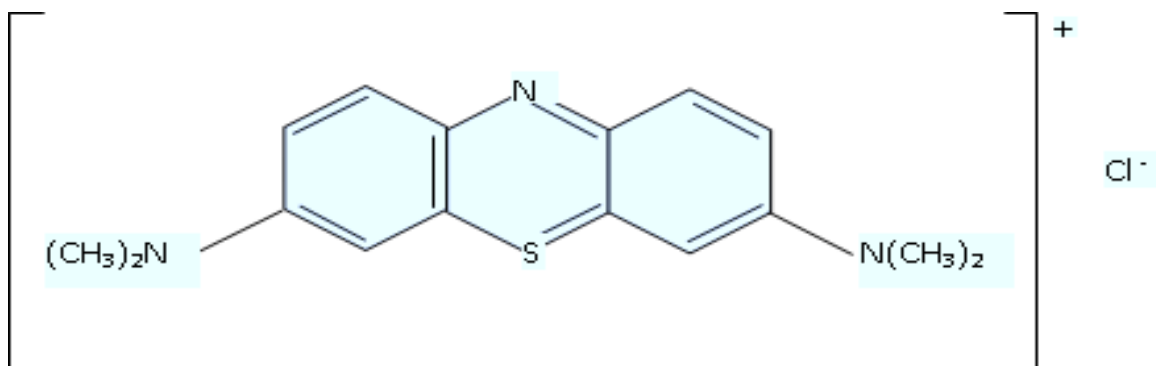
- **Polluant à extraire « Bleu de Méthylène » (B.M) [3]**
- **Le colorant bleu de méthylène « chlorhydrate de tétraméthylthionine »** : C'est un colorant basique progressif. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline

d'un bleu sombre, à reflet cuivré. cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool.

- **Dangers** : Le bleu de méthylène est en effet « pollué » par l'Azur de méthylène, qui se forme spontanément dans les solutions. Le bleu de méthylène en solution aqueuse est peu ou pas toxique mais ne doit être en aucun cas utilisé comme colorant alimentaire. Il tâche facilement la peau et les vêtements. Les plus importantes propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1. Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène [4].**

<b>Nom chimique</b>	bis-(Diméthylamino)-3,7-phénazathionium-chlorure tetraméthylthionine- chlorure.
<b>Formule chimique</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
<b>Masse moléculaire g/mol</b>	319,86
<b>Point de fusion °C</b>	108



**Figure III.1. Structure du bleu de méthylène [4].**

- **Les sels**
- **Chlorure de potassium (KCl)** [5] : C'est un halogénure composé de potassium et de chlore. À l'état pur, il est inodore, soluble dans l'eau insoluble dans l'acétone. C'est un cristal vitreux blanc ou incolore d'une forme cubique.

**Tableau III.2. Propriétés physico-chimique du KCl [5].**

<b>Formule brute</b>	KCl
<b>Masse molaire g.mol<sup>-1</sup></b>	74,55
<b>T<sub>fusion</sub> °C</b>	770-773
<b>T<sub>ébullition</sub> °C</b>	1500

- **Sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [6]** : C'est un sel solide cristallin de couleur blanche et convient à des usages multiples conditionnement.

**Tableau III.3. Propriétés physico-chimique du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [7].**

<b>Formule brute</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Masse molaire g.mol<sup>-1</sup></b>	142,042
<b>Masse volumique g.cm<sup>-3</sup></b>	2,68
<b>T<sub>fusion</sub> °C</b>	884 anhydre -32,38 Déca hydraté

- **Chlorure de sodium (NaCl)** : Sel de table, légèrement soluble dans l'éthanol, soluble dans l'eau : 360 g/L à 25°C. Sous formes poudre ou cristaux incolores, peut être utilisé comme sel pour adoucir l'eau [8].

**Tableau III.4. Propriétés physico-chimique du NaCl [8].**

<b>Formule brute</b>	NaCl
<b>Masse molaire g/mol</b>	58,443
<b>Température de fusion °C</b>	800,7
<b>Température d'ébullition °C</b>	1465
<b>Densité</b>	2,17

### III.2.1.2. Réactifs de la phase organique



- **Extractant(D2EHPA)**

L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique, est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques, tels les acides minéraux, par extraction liquide-liquide ou par chromatographie [9-10].

- **Avantages d'utilisation de D2EHPA**, comme un agent extractant, il présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa faible solubilité dans la phase aqueuse, sa grande disponibilité et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux.

Dans les opérations d'extraction par le solvant, le D2EHPA est généralement mélangé avec d'autres substances qui jouent le rôle de diluant ou autres rôles diverses [11-12].

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ( $\cong 60^{\circ}\text{C}$ ). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [13].

- **Caractéristiques de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique [13]**

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau suivant :

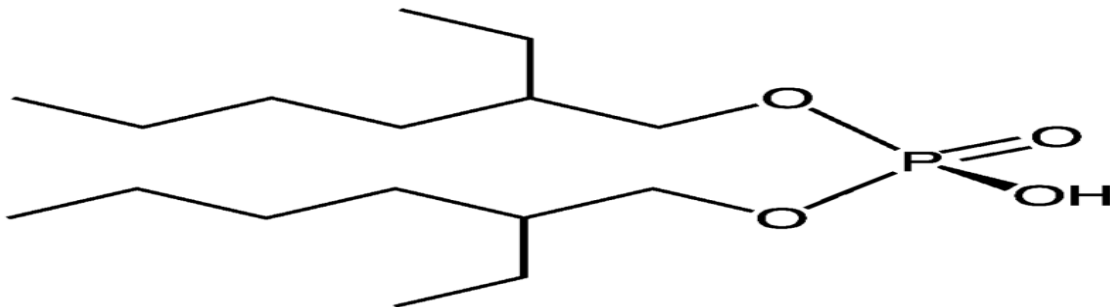
**Tableau.III.5. Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.**

<b>Caractéristiques</b>	<b>Valeurs</b>
<b>Masse molaire (g/mole)</b>	322,43
<b>Masse volumique g/ml à 25°C</b>	0,976-0,977
<b>pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau</b>	1,72

<b>Viscosité dynamique (poise) à 20°C</b>	0,56
<b>Température d'ébullition (°C) à 0,015 torr</b>	155
<b>Solubilité du D2EHPA dans l'eau (%.mass à 20°C)</b>	0,01
<b>Solubilité de l'eau dans le D2EHPA</b>	2,4
<b>Indice de réfraction à 20 C°</b>	1,442

- **La structure du D2EHPA**

Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant. Dans les solvants non polaires [14-15], le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante :



**Figure III.2. Structure de D2EHPA [16].**

- **Tensioactif (Span 80)**

**Sorbitan Monooléate (C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>)**, c'est un surfactant non ionique de type ester, d'un caractère lipophile, et un déterminant pour la stabilité de l'émulsion [17], d'un caractère organique visqueux, huileux insoluble dans l'eau soluble dans l'huile, d'une couleur orange au brun avec une grasse odeur [18].

- **Applications du Span80**

Span80 est la matière première de nombreux additifs chimiques comme agent de : raffinage, adoucissant, savons, démoulage, fixation, pesticides, préparation agent produits.

Il est largement utilisé dans de nombreuses industries textiles, impression et teinture, peinture, de fibres chimiques, médecine, pesticides, engrais chimiques, en caoutchouc, en plastique, etc. [18].

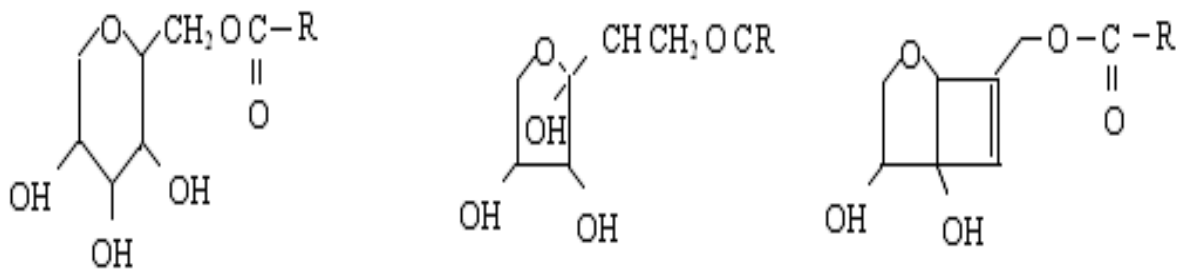
- **Caractéristiques physico-chimique du Span80**

Le tableau III.2 suivant représente les plus importantes propriétés physico-chimiques du Span80.

**Tableau.III.6. Propriétés physico-chimiques du Span80 [18].**

<b>Formule chimique</b>	(C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> )
<b>Masse moléculaire (g/mol)</b>	428,6
<b>Température de fusion °C</b>	10-12
<b>Densité</b>	102,9
<b>Viscosité à (20° C) mPa.s</b>	1200-2000 [21]
<b>Balance hydrophile /Lipophile(HLB)</b>	4,3

- **Structure du Span80 : avec R=C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>**



**Figure. III.3. Structure chimique des constituants du Span80 [17].**

- **Diluant (Le gasoil) [19]**

Egalement dénommé gazole, diesel ou gas-oil est un carburant utilisé dans les moteurs diesel. Il compte pour environ 80 % des carburants consommés. Il s'agit d'un fioul léger produit à partir du raffinage du pétrole. Il est pratiquement insoluble dans l'eau.

- **Caractéristiques physico-chimiques du gasoil :** Certaines propriétés du gasoil sont indiquées dans le tableau suivant.

**Tableau.III.7. Propriétés physico-chimique du gasoil [20].**

<b>Apparence</b>	Liquide jaune pâle
<b>Masse volumique (kg.m<sup>-3</sup> à 15 °C)</b>	820 à 860
<b>T° d'auto-inflammation (°C)</b>	220
<b>Point d'éclair (°C)</b>	55
<b>Pression de vapeur saturante (mbar à 20 °C)</b>	1
<b>Viscosité dynamique SUS à (37,7 °C)</b>	32,6 – 40,1

### II.2.1.3.Phase interne (Acides)

- **Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

Le tableau III.8 ci-dessous explique les propriétés physico-chimiques de l'acide sulfurique **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** que nous avons utilisé dans les manipulations.

**Tableau. III.8. Propriétés physico-chimique du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

<b>Pureté (%)</b>	96
<b>masse molaire (g/mol)</b>	98,08
<b>Densité</b>	1,84
<b>Concentration (M)</b>	1

- **Acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

Le tableau III.9 ci-dessous explique les propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que nous avons utilisé pour réaliser l'extraction.

**Tableau III.9. Propriétés physico-chimique du  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .**

<b>Pureté %</b>	85
<b>masse molaire g/mol</b>	98
<b>Densité</b>	1,83
<b>Concentration M</b>	1

- **Acide chlorhydrique (HCl)**

Le tableau III.10 ci-dessous donne les propriétés physico-chimiques du **HCl** qu'on a utilisé comme phase interne dans les manipulations.

**Tableau III.10. Propriétés physico-chimique du HCl.**

<b>Pureté %</b>	37,25
<b>masse molaire (g/mol)</b>	36,46
<b>Densité</b>	1,19
<b>Concentration M</b>	1

### III.2.2.Matériaux

- **Homogénéisateur**

Un homogénéisateur de type *Moulinex active flow technology* a été utilisé dans cette étude, dont le but de générer une émulsion stable destinée à l'extraction des colorants cationiques et anioniques par membrane liquide émulsionnée. Et avec un rotor double action qui permet de cisailer horizontalement et verticalement.

Le tableau suivant représente les caractéristiques et les spécificités de ce matériel.

**Tableau III.11. Caractéristiques et les spécificités de l'homogénéisateur.**

<b>Vitesses (avec turbo)</b>	2
------------------------------	---

<b>Matériau du rotor</b>	Acier inoxydable
<b>Matériau du stator</b>	Polypropylène
<b>Tension V</b>	220-240
<b>Fréquence Hz</b>	50/60
<b>Longueur m</b>	0,3
<b>Puissance W</b>	700

- **Spectrophotomètre**

Les concentrations des colorants sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre visible (PRIM-SECOMAM). Une cuve en verre de 1cm de trajet optique a été employée.

- **Agitateur mécanique**

L'agitateur mécanique de marque Janke et Kunkel, RW20. Il possède deux plages de vitesse permettant de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tr/min. La tige d'agitation utilisée est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre.

### **III.3. METHODES**

#### **III.3.1. Contrôle de la stabilité de l'émulsion**

Le contrôle de la stabilité de l'émulsion nécessite une énergie pour former une émulsion. Le choix de cette technique dépend de nombreux facteurs tels que la taille des gouttes souhaitée, les viscosités des phases, la fraction volumique, ou l'ordre d'introduction des différents constituants, en particulier les tensioactifs. La tension interfaciale joue un rôle particulièrement important dans le processus de fragmentation des liquides en gouttes [21].

Dans le but d'avoir une membrane liquide émulsionnée suffisamment stable pour extraire les molécules du colorant vers les gouttelettes de la phase interne. Les

différents paramètres affectant la stabilité de l'émulsion sont la concentration d'extractant, la concentration de la phase interne, le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, le rapport volumique entre la phase interne et la phase organique. La stabilité de la membrane a été vérifiée dans une étude intérieure [22]. Ils ont trouvé que la membrane est très stable. Et les conditions les plus favorables de la stabilité des émulsions E/H/E sont :

**$V_{t. agitation} = 250$  tr/min ;**

**Span80 = 6 %m;**

**D2EHPA = 8 %m ;**

**Temps d'émulsion = 3 min ;**

**$V_{Org}/V_{int} = 1$  ;**

**$V_{externe}/V_{émulsion} = 5$  ;**

**$[H_2SO_4]_{interne} = 1M.$**

### **III.3.2. Préparation de l'émulsion**

La préparation de l'émulsion se fait par le mélange de deux phases organique et aqueuse avec l'homogénéisateur d'où cette étape permet de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises pour la stabilisation. Cette étape nécessite l'utilisation d'appareils avec une géométrie complexe car l'objectif est de forcer le fluide à passer dans une zone confinée où il subit de très forts gradients de vitesse et de pression. La formation de gouttes repose sur l'équilibre entre la force de cisaillement exercée par la phase continue sur la phase dispersée, et la force de la tension interfaciale qui tend à s'opposer à la rupture des gouttes [23].

Les paramètres jouant un rôle essentiel sur la formation des gouttes sont : La phase interne et la phase organique. La membrane est un mélange homogène de tensioactif (Span80), d'un extractant (D2EHPA) et d'un diluant (gasoil), ces réactifs sont mélangés et agités modérément (à l'aide d'un agitateur magnétique) pendant quelques secondes, et aussi de la phase aqueuse (phase interne) acide. Dans cette partie du travail les acides utilisés sont l'acide chlorhydrique HCl, l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ . Chaque acide est utilisé seul comme phase

interne (à une concentration égale à 1M). L'émulsification se fait pendant trois (3) minutes (un temps qui est déjà optimisé). Le rapport volumique des deux phases organique et aqueuse ( $V_{org}/V_{aq}$ ) est égal à 1. Le pourcentage massique en span80 est de 6%. Le temps d'émulsification est de 3 minutes.

Les émulsions sont préparées selon la matrice donnée par le MINITAB 16, dans l'objectif d'obtenir des bons rendements d'extraction du B.M avec des membranes très stables.



**Figure III.4. Membrane liquide avant (a) et après (b) émulsification.**

### **III.3.3.Méthode analytique «dosage du B.M »**

En se basant sur les courbes d'étalonnages (figure III.6-figure III.9) (obtenue selon la loi de Beer-Lambert) on peut déterminer la concentration finale du colorant B.M dans les solutions aqueuses (la phase externe). L'absorbance des différents échantillons colorés sont lues à l'aide d'un spectrophotomètre visible (à 664nm).

- **Longueur d'onde**

A partir d'une solution mère de 50ppm et après avoir fixé une longueur d'onde  $\lambda_{max}$  = 664 nm

où l'absorbance est maximale.



### **Figure. III.5. Absorbance en fonction de la longueur d'onde du B.M.**

- **Courbes d'étalonnages du B.M avec et sans sel**

On a préparé un échantillon du bleu de méthylène sans sel et trois (3) échantillons en changeant à chaque fois le sel d'où une masse de 5g en sel est ajoutée dans un volume de 200 ml du colorant. On a obtenu une droite linéaire du bleu de méthylène.

- **Courbe d'étalonnage du B.M sans sel**

### **Figure.III.6. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène sans sel.**

- **Courbes d'étalonnage du B.M avec sels**

### **Figure.III.7.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène avec le sel NaCl.**

### **Figure.III.8.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène avec le sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

### **Figure .III.9.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène avec le sel KCl.**

- **Interprétation**

La linéarisation de ces courbes est excellente avec des coefficients de détermination ( $R^2$ ) :

Pour la courbe d'étalonnage B.M-sans sel :  $R^2 = 0,998$  ;

Pour courbe d'étalonnage B.M-avec le sel NaCl :  $R^2 = 0,998$  ;

Pour la courbe d'étalonnage B.M-avec le sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :  $R^2 = 0,994$  ;

Pour la courbe d'étalonnage B.M-avec le sel KCl :  $R^2 = 0,996$ .

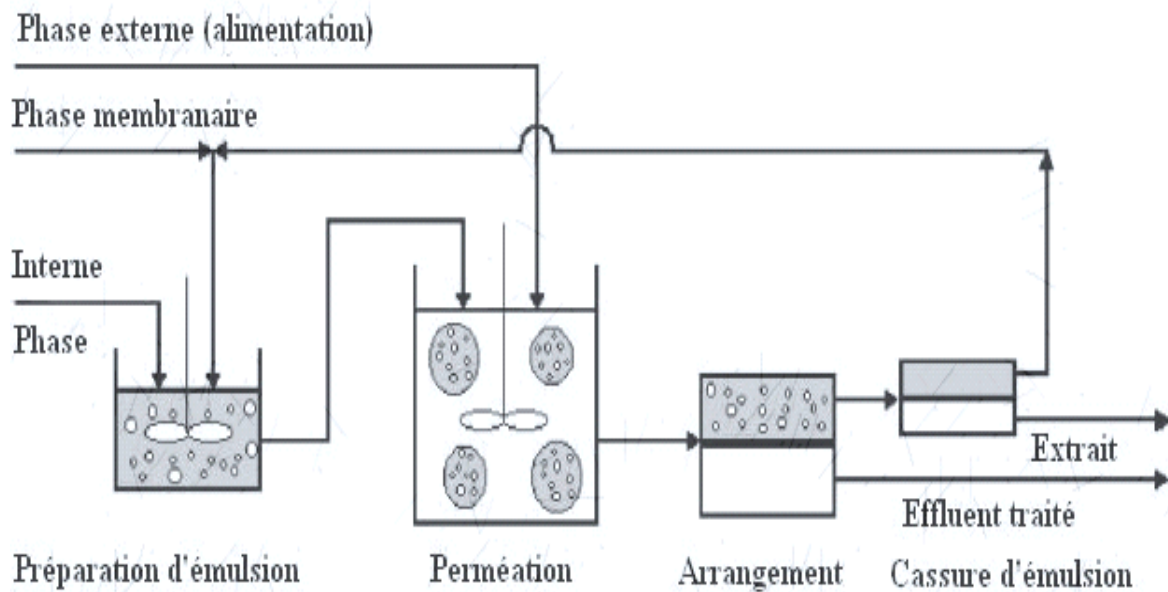
### **III.3.4. Procédure d'extraction**

Pour extraire le colorant bleu de méthylène par les membranes liquides émulsionnées on fixe le temps d'émulsion et d'extraction, le rapport  $V_{Org}/V_{interne} = 1$ , le rapport volumique

$V_{ext}/V_{ém} = 5$  et un pourcentage du tensioactif span80 égale à 6%. Le diluant « gasoil » est ajouté à la membrane jusqu'à l'obtention d'une masse totale égale à 10g.

L'émulsion E/H (phase organique « Org »+ phase interne) est dispersée dans un volume de la phase externe pour éliminer le colorant.

L'extraction consiste à mettre en contact une solution aqueuse chargée de certaines concentrations initiales déterminées du bleu de méthylène dans l'eau distillé avec différents types des sels à une vitesse d'agitation égale à 250 tr/min. Les paramètres à examiner selon le plan de Box-Behnken sont le pourcentage massique (m %) de l'extractant « D2EHPA », le type d'acide et le type de sels et la concentration initiale du colorant. Pour obtenir une double émulsion (E/H)/E, on a utilisé un agitateur mécanique.



**Figure.III.10.Procédure d'extraction par les membranes liquides émulsionnées [24].**

- La réponse choisie est le **rendement de l'extraction** : c'est une grandeur continue « quantitative » indiquée par l'équation suivante :

...

(III.1)

Où  $R$  : Le rendement de l'extraction en pourcentage en %,

$[\text{Colorant}]_f$  : La concentration finale du colorant en ppm,

$[\text{Colorant}]_o$  : La concentration initiale du colorant en ppm.

### III.4.RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans le but d'optimiser et de déterminer les meilleures conditions opératoires donnant le meilleur rendement de l'extraction du B.M. Nous avons appliqué la méthode de surface de réponse en choisissant le plan Box- Behnken.

#### III.4.1.Facteurs et domaines étudiés pour le B.M

Etant donné que les effluents réels industriels sont rejetés dans l'environnement aquatique chargés de divers types de sels.

Dans le but d'étudier l'effet de la présence des sels (salinité) dans la solution à traiter, nous avons choisi trois sels le KCl et le NaCl et le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour les niveaux (-1), (0) et (+1) respectivement. Les autres facteurs étudiés sont le pourcentage massique en extractant D2EHPA (de 5 à 10% $m$ ), la concentration initiale en colorant B.M de (10 à 50ppm) et le type d'acide en phase interne ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Pour cela, un plan d'expérience de second degré est envisagé. Le tableau .III.12 résume les facteurs choisis ainsi que leurs niveaux.

**Tableau. III.12. Facteurs et domaines étudiés.**

Unités	Niveaux		
	bas	moyen	haut

Facteurs		(-1)	(0)	(+1)
D2EHPA	%m	5	7,5	10
Acides	M	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Sels	/	KCl	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
[B.M] <sub>0</sub>	ppm	10	30	50

### III.4.2. Rendements expérimentaux de l'extraction du B.M selon un plan Box-Behnken

Le plan Box- Behnken donne une combinaison de 27 manipulations avec quatre (04) facteurs à trois niveaux « les colonnes 2, 3, 4 et 5 du tableau III.13.

Après avoir effectué les différentes extractions du B.M selon cette matrice, nous avons calculé les rendements d'extractions (voir la colonne 6 du tableau III.13).

**Tableau.III.13. Rendements expérimentaux de l'extraction du B.M selon un plan Box-Behnken.**

StdOrder	C colorant	effet du sel	phase interne	C extractant	R exp. %	R théo. %
21	30	KCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	98,98	99,79
18	50	NaCl	HCl	7,5	76,24	79,08
1	10	KCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	99,56	92,43
13	30	KCl	HCl	7,5	76,25	79,61
20	50	NaCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5	82,32	77,59
5	30	NaCl	HCl	5	82,66	78,27
17	10	NaCl	HCl	7,5	61,34	70,16
7	30	NaCl	HCl	10	82,50	77,29
10	50	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	99,07	98,34
14	30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	7,5	92,48	87,05
2	50	KCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	96,75	94,86
4	50	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	99,81	102,00
27	30	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	96,26	93,54
3	10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	100,00	98,56
11	10	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	91,25	92,11
23	30	KCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	94,55	93,81
22	30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	98,90	103,00
12	50	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	86,43	88,07

16	30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5	93,99	90,75
15	30	KCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5	78,67	84,24
6	30	NaCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	83,43	84,40
26	30	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	94,08	93,54
9	10	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	89,29	87,77
8	30	NaCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	79,30	79,46
<b>24</b>	<b>30</b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>10</b>	<b>100,00</b>	<b>103,00</b>
19	10	NaCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5	78,71	79,97
25	30	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	90,28	93,54

### III.5. ANALYSE STATISTIQUE

#### III.5.1. Analyse de la variance (ANOVA)

Après avoir calculé le rendement d'extraction du B. M, on lance l'analyse statistique. Cette analyse est effectuée pour comparer la signification relative de chaque paramètre et pour développer un modèle polynôme pour la réponse objective.

Pour traiter les résultats statistiquement on adopte une technique bien connue des statisticiens : l'**analyse de la variance** ou **ANOVA** [25-26].

L'analyse de la variance permet d'estimer si les effets calculés sont significatifs ou si ces effets proviennent des facteurs non contrôlés (non étudiés dans le plan).

En particulier, le test de Snedecor-Fischer, permet de déterminer si un facteur a des chances d'être significatif. Ce test repose sur le calcul du *rapport de la variance résiduelle*, sur la *variance entre échantillon* pour un facteur. Ce test consiste à comparer ce rapport avec la valeur théorique de la table de Snedecor [27-28].

**Tableau.III.14. Effet et coefficients estimés pour la réponse du rendement de l'extraction du B.M pour les unités codés.**

Termes	Coef	SE Coef	T	P
Constant	93,54	3,19	29,29	0,000
[B.M] <sub>0</sub> (ppm)	1,64	1,60	1,02	0,33
Sels	3,49	1,60	2,18	<b>0,05</b>
Phase interne (Acides)	2,08	1,60	1,30	0,22
D2EHPA (m%)	-1,48	1,60	-0,93	0,37
[B.M] <sub>0</sub> <sup>2</sup>	-2,56	2,40	-1,07	0,31
(Sels) <sup>2</sup>	6,15	2,40	2,57	<b>0,03</b>
(phase interne) <sup>2</sup>	-14,28	2,40	-5,96	<b>0,000</b>

(D2EHPA) <sup>2</sup>	0,59	2,40	0,25	0,81
[B.M] <sub>0</sub> × sels	0,42	2,77	0,15	0,88
[B.M] <sub>0</sub> × phase interne	-2,82	2,77	-1,02	0,33
[B.M] <sub>0</sub> × (D2EHPA)	-3,65	2,77	-1,32	0,21
Sels × phase interne	-0,23	2,77	-0,08	0,94
Sels × (D2EHPA)	1,51	2,77	0,55	0,60
(Phase interne × (D2EHPA	-0,9902	2,77	-0,36	0,73

- **Interprétation**

D'après les résultats du tableau (III.14) on constate que la (phase interne)<sup>2</sup> est un terme hautement significatif sur l'extraction du B.M avec une valeur de p nulle. L'effet *linéaire* et au *carré du sel* sont des termes significatifs où la valeur du p-value est inférieur ou égale à 0,05 (5%) avec les valeurs de p-value respectivement égale à 0,05 et 0,03. On observe aussi qu'aucune interaction ni significatif.

- **III.5.2. Modèle mathématique**

Le modèle mathématique est de second degré relie le rendement de l'extraction aux des différents facteurs, de leurs carrés et leurs interaction. Pour pouvoir calculer ensuite toutes les réponses théoriques dans le domaine d'étude nous sommes obligé de faire toutes les expériences [29].

Les modèles mathématiques qui relient la réponse aux différents termes sont les suivantes :

- **Pour les unités codées**

$$\begin{aligned}
 R\% = & 93,5420 - 1,6353 \times [\text{B.M}]_0 - 3,4873 \times (\text{Effet du sel}) - 2,0793 \times (\text{Phase interne}) + \\
 & 1,4818 \times (\% \text{ Extractant}) + 2,5611 \times [\text{B.M}]_0^2 - 6,1477 \times (\text{sel})^2 + 14,2781 \times (\text{phase} \\
 & \text{interne})^2 - 0,5935 \times (\% \text{ Extractant})^2 - 0,4216 \times [\text{B.M}]_0 \times (\text{sel}) + 2,8231 \times [\text{B.M}]_0 \times (\text{phase} \\
 & \text{interne}) + 3,6508 \times [\text{B.M}]_0 \times (\% \text{ Extractant}) + 0,2315 \times (\text{sel}) \times (\text{phase interne}) - 1,5076 \times \\
 & (\text{sel}) \times (\% \text{ Extractant}) - 0,9902 \times (\text{Phase interne}) \times (\% \text{ Extractant})
 \end{aligned}$$

(III.2)

- **Pour les unités non codées**

$$\begin{aligned}
R\% = & 78,6850 - 1,01356 \times [B.M]_0 + 1,66797 \times (sel) - 9,28470 \times (phase\ interne) - 0,173285 \\
& \times (D2EHPA) + 0,00640286 \times [B.M]_0^2 - 6,14768 \times (sels)^2 + 14,2781 \times (phase\ interne)^2 - \\
& 0,0949650 \times (D2EHPA)^2 - 0,0210782 \times [B.M]_0 \times (sel) + 0,141157 \times [B.M]_0 \times (phase \\
& interne) + 0,0730166 \times [B.M] \times (D2EHPA) + 0,231535 \times (sel) \times (phase\ interne) - 0,603054 \times \\
& (sel) \times (D2EHPA) + 0,396087 \times (phase\ interne) \times (D2EHPA)
\end{aligned}$$

(III.3)

### III.5.3.Effet des facteurs

Un facteur peut être une variable qualitative ou quantitative, continue ou discontinue, contrôlable ou non contrôlable [30].

Les paramètres opératoires utilisés sont : un pourcentage massique de l'extractant varie de 5; 7,5 et 10% et des concentrations initiales variantes du colorant de 10, 30 et 50 ppm.

Nous avons testé plusieurs types d'acides en phase interne tels que l'acide chlorhydrique à un niveau : (-1), l'acide sulfurique (0), l'acide phosphorique(+1) et aussi nous avons utilisé séparément plusieurs types de sels tels que le chlorure de sodium(NaCl) dans un niveau (0), le sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(+1) et le chlorure de potassium ( KCl)(-1) dans le but d'analyser leur effet sur l'efficacité de l'extraction du bleu de méthylène.

La figure.III.11 montre l'effet des facteurs étudiés dans le domaine choisi sur le rendement de l'extraction du B.M.

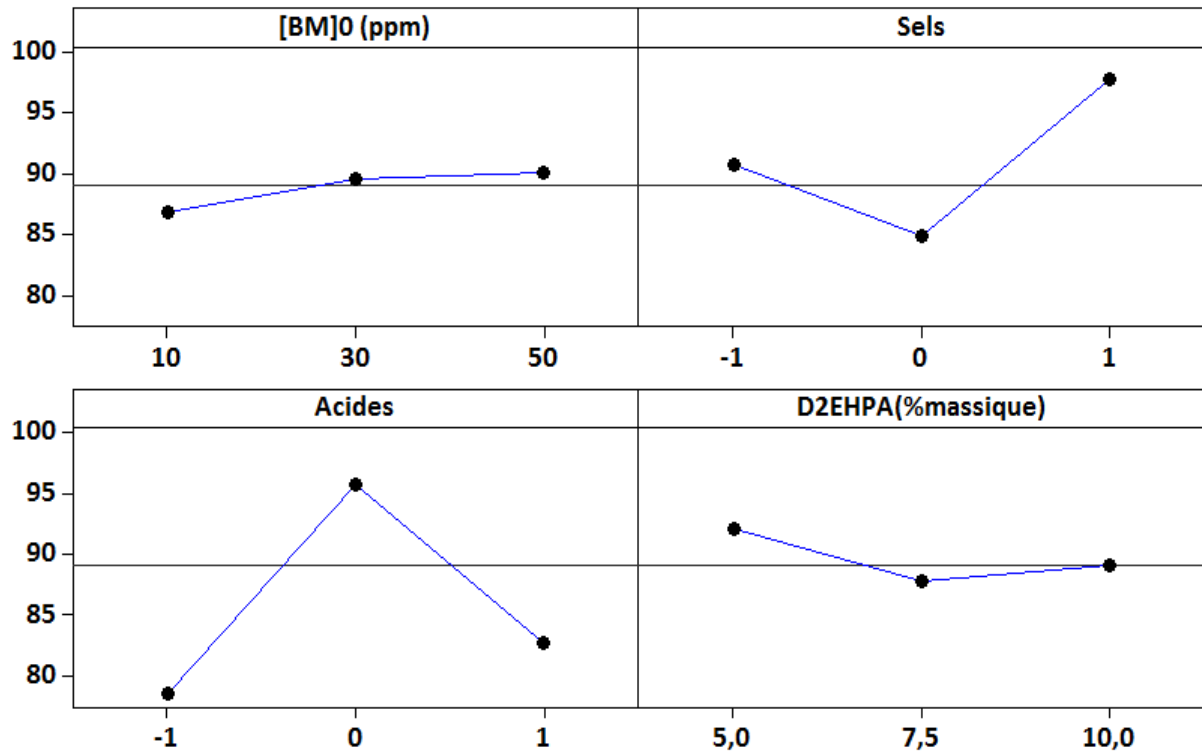


Figure.III.11. Effets des facteurs

- **Interprétation**

- **Effet du pourcentage massique de l'extractant 'D2EHPA'**

On observe deux effets, le premier est un effet négatif de 5 à 7,5%massique c'est-à-dire du niveau minimum au moyen et un deuxième effet est un peu positif de 7,5 à 10 %massique (pente faible) c'est-à-dire du niveau moyen au maximum. On peut dire que le rendement est bon si on minimise le pourcentage massique de l'extractant. Donc, à un pourcentage massique élevé en extractant (D2EHPA) la membrane devienne un peu visqueuse, cela signifie que le transfert est difficile [31].

- **Effet du sel**

On observe qu'il y a une pente négative du sel KCl (-1) jusqu'à le sel NaCl et une pente positive (forte du sel NaCl jusqu'à  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . On constate que le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  favorise l'extraction du bleu de méthylène où nous avons obtenu un rendement élevé (97,76%). Il est donc le meilleur sel choisi dans cette partie.

- **Effet de la phase interne (les acides)**



On observe qu'il y a un effet positif dans l'intervalle de HCl à  $H_2SO_4$  et un effet négatif de l'acide  $H_2SO_4$  à l'acide  $H_3PO_4$ .

On constate que le  $H_2SO_4$  donne le meilleur rendement (95,77%) pour l'extraction du colorant. Donc, on peut dire que la présence moyenne des ions d'Hydrogène ( $2H^+$ ) et la plus efficace pour l'extraction du B.M [32].

- **Effet de la concentration du Bleu de Méthylène**

On observe qu'il y a un effet positif de la concentration en colorant avec une pente moyennement élevée (faible inclination). On constate que l'augmentation de la concentration du colorant augmente le rendement de l'extraction du colorant (86,83-90,10%). Donc, la concentration 50 ppm en bleu de méthylène donne le meilleur résultat [33-34].

### **III.5.4.Diagramme des interactions**

Un diagramme des interactions montre l'impact exercé par les variations d'un facteur sur un autre facteur. Il est utilisé en conjonction avec une analyse de la variance. Il est utile pour juger de la présence d'interaction entre les facteurs.

Dans un diagramme des interactions, des droites parallèles indiquent l'absence d'interaction. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé [35].

La figure.III.12 présente les interactions entre les facteurs à différents niveaux.

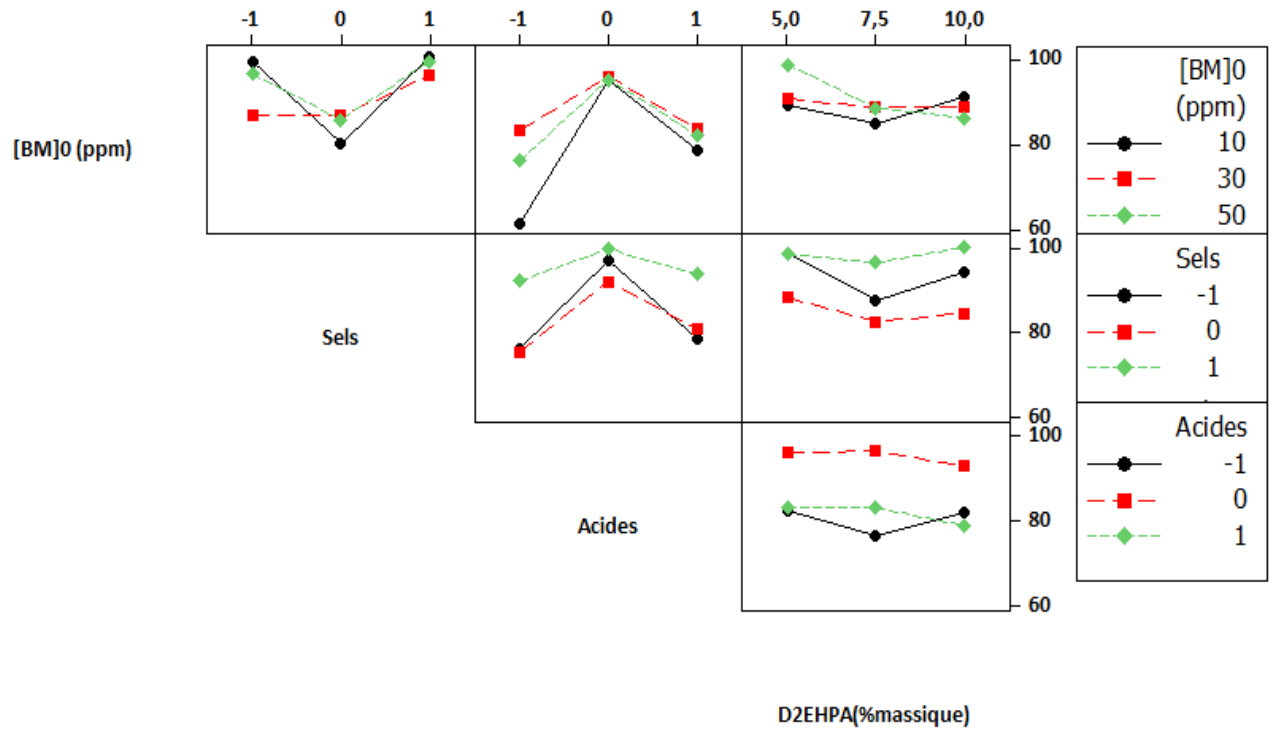


Figure III.12. Diagramme d'interactions.

- **Interprétation**

On constate que les **fortes interactions** existent entre la concentration initiale du colorant et les sels aux bornes 10ppm et 50ppm avec les deux sels KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Aussi une interaction entre la phase interne (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et les concentrations initiales du B.M de 10 à 50 ppm. Et une autre interaction est observée entre les sels Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et KCl et la phase interne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entre les deux sels KCl et NaCl et la phase interne acide au niveau minimum et au niveau maximum (HCl et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Les autres interactions que nous n'avons pas citées sont des interactions faibles.

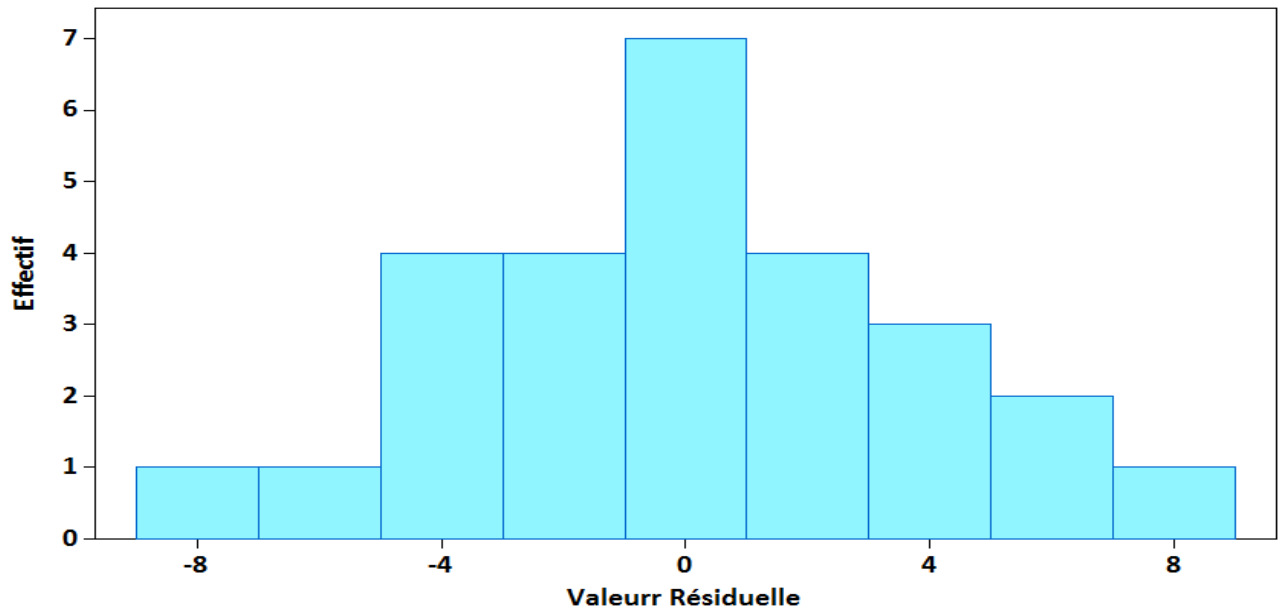
### III.5.5. Test de la normalité

#### III.5.5.1. Histogramme des valeurs résiduelles du rendement

On constate que l'histogramme suit une courbe en cloche. Donc, on peut dire que les valeurs résiduelles sont distribuées quasi normalement.

On constate aussi que les valeurs de l'histogramme sont fortement symétriques, les valeurs résiduelles sont probablement distribuées normalement.

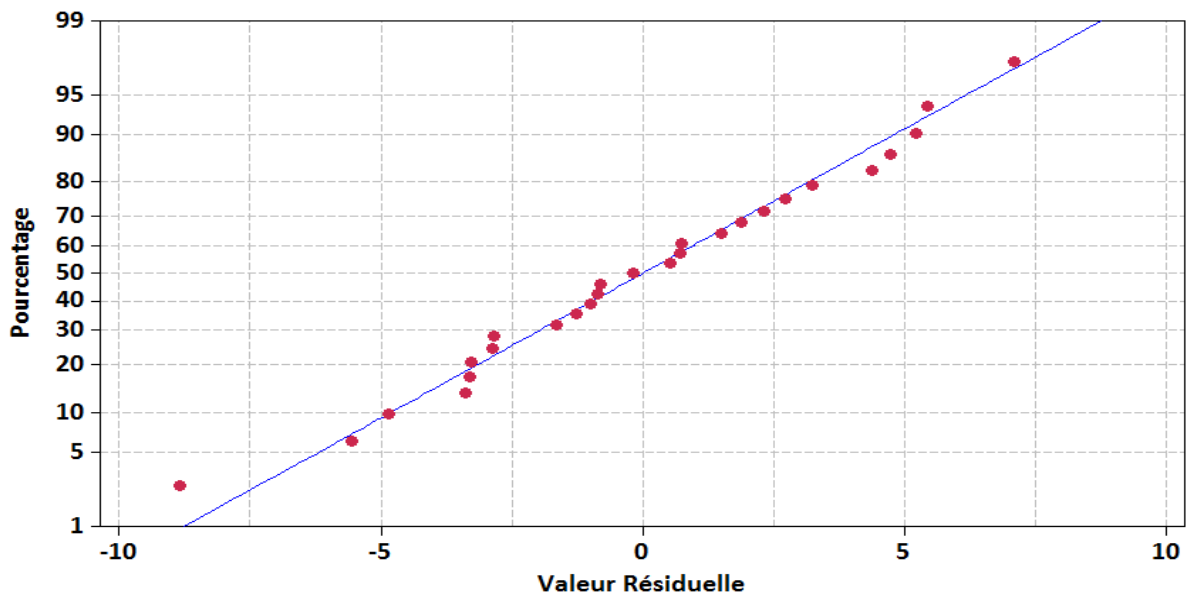
La figure III.13 présente l'histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement.



**Figure.III.13. Histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement.**

### III.5.5.2. Droite de Henry des valeurs résiduelles

Généralement une droite de Henry est utile pour vérifier la normalité du modèle. On constate que les points tendent à former une droite.



**Figure.III.14. Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement.**

### **III.5.5.3. Rendement expérimental en fonction du rendement théorique**

D'après la figure.III.15, on constate que les rendements expérimentaux et estimés sont distribués autour de la ligne de régression ( $R^2 = 0,9553$ ). L'ajustement est très bon, surtout au-delà de 80%.

La figure suivante représente la représentation graphique du rendement expérimental en fonction du rendement théorique.

#### **Figure III.15. Représentation graphique des réponses mesurées en fonction des réponses théoriques pour l'extraction du B.M.**

### **III.5.6. Graphiques du contour des réponses**

Les graphiques du contour permettent d'étudier les réponses en fonction des conditions d'exploitation. Ils représentent la surface de réponse avec une vue à deux dimensions où les points ayant la même réponse sont reliés pour produire des lignes de contour de réponses constantes, ce qui nous donne des intervalles de réponse qui varient selon les conditions d'exploitation [36].

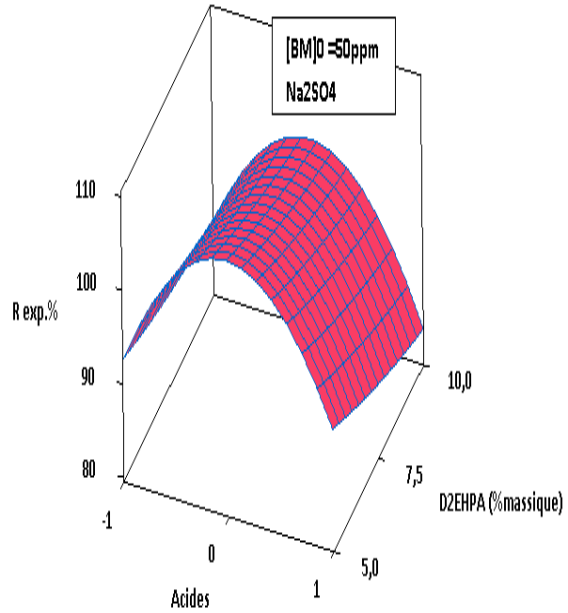
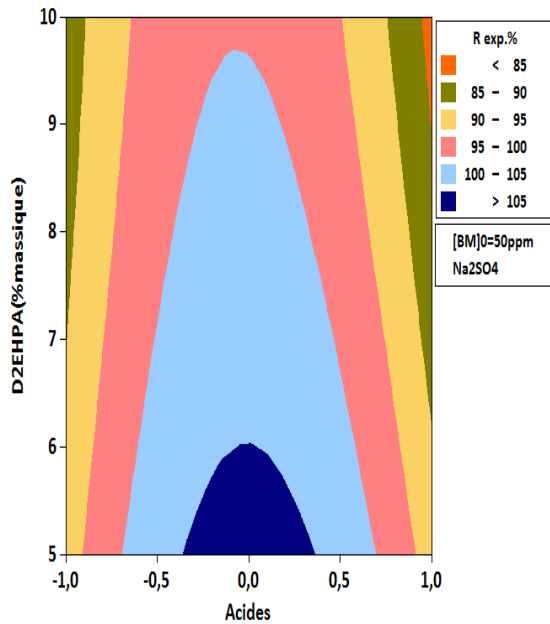
Les Graphiques du contour des réponses que nous avons obtenu d'après le plan d'expérience sont présentés dans les Figures (III.16, III.18, III.20, III.22, III.24, III.26, III.28).

### **III.5.7. Diagrammes de la surface des réponses**

Les diagrammes de surface des modèles quadratique sont obtenus en maintenant une variable constante et en faisant varier les autres paramètres dans les limites expérimentales que nous avons choisi. Ils permettent d'illustrer les effets linéaires, quadratiques et interactifs sur chaque variable de sortie [36].

Les Diagrammes de surface des réponses que nous avons obtenues d'après le plan d'expérience sont présentés dans les Figures (III.17, II.19 III.21, III.23, III.25, III.27, III.29).

Les surfaces de réponses et de contours sont tracées à l'aide du logiciel Minitab16 en combinant tous les facteurs à différents niveaux. Les meilleures surfaces sont représentées ci-après.



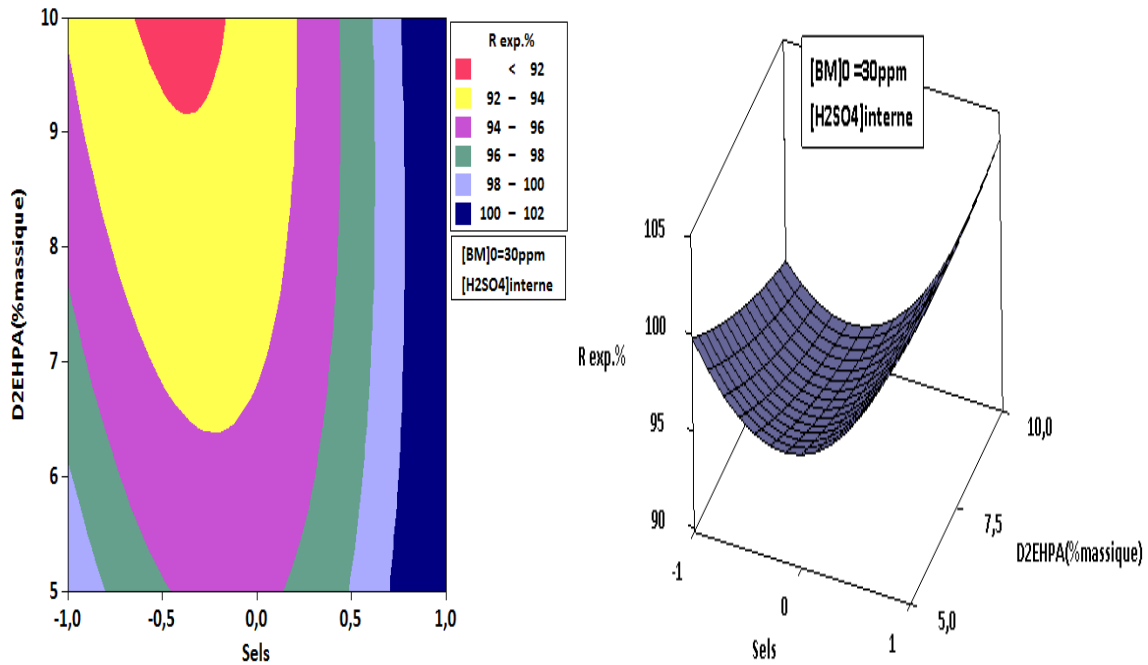
- **Interprétation**

- **Graphique du contour des réponses (figure.III.16)**

Dans les conditions fixés :  $[B.M]_0$  égale à 50 ppm et en présence du sel  $Na_2SO_4$ . On remarque que les bons rendements sont de l'ordre 100%. sont observé dans deux zones. La première zone est de couleur bleu foncée située dans un niveau moyen pour l'acide (phase interne= acide sulfurique  $H_2SO_4$ ) et à une valeur minimale de D2EHPA. La deuxième zone de couleur bleu ciel située aussi à la phase interne acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et à un pourcentage massique de (5-10% $m$ ) d'extractant.

- **Diagramme de la surface des réponses (figure.III.17)**

La figure III.17 nous présente à partir de sa forme parabolique un maximum du rendement qui se trouve en haut de la surface. La figure.III.30 représente une photographie de bon résultat après d'extraction.



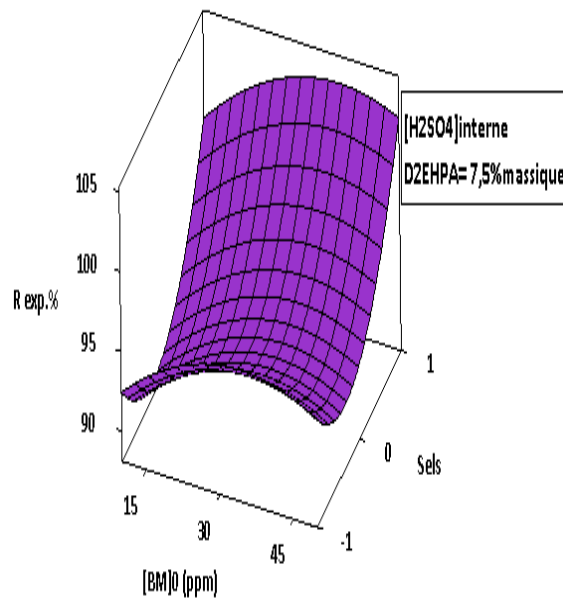
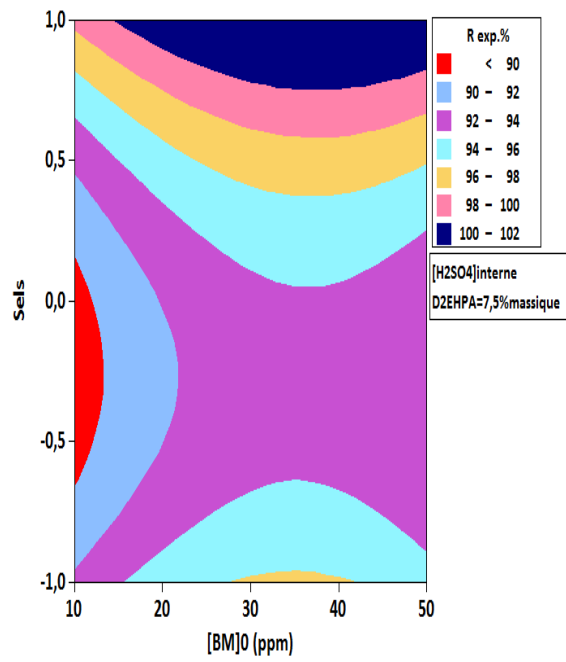
- **Interprétation**
- **Graphique du contour des réponses (figure.III.18)**

En fixant la concentration initiale en  $[B.M]_0 = 30 \text{ ppm}$  et la phase interne  $H_2SO_4$ , on observe que des excellents résultats d'extraction du B.M sont obtenus dans deux zones de contours à un pourcentage massique d'extractant D2EHPA de 5 - 10 %m et en la présence du sel  $Na_2SO_4$  et avec un pourcentage massique (D2EHPA) de (5-6 %m) en présence du KCl.

- **Diagramme de la surface des réponses (figure.III.19)**

A partir de la forme hyperbolique qui se trouve dans le diagramme de la figure III.19, on observe deux zones où les rendements d'extraction du B.M sont bonnes: la première zone est située à un niveau maximum pour le sel (+1) c.-à-d. en présence du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et avec l'extractant (D2EHPA) à un pourcentage massique de (5-10%*m*). La deuxième zone est située à un niveau minimum (-1) pour le sel KCl et à un pourcentage massique en D2EHPA= 5 %*m*.

Un exemple sur les résultats obtenu est représenté dans la figure.III.31.



- *Interprétation*



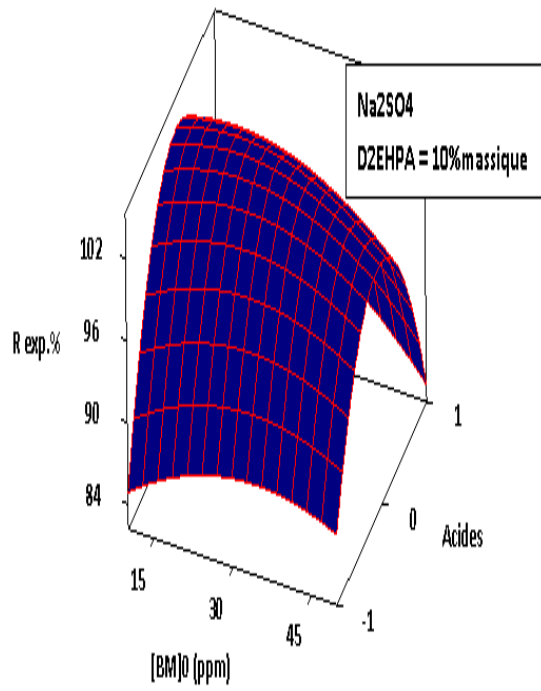
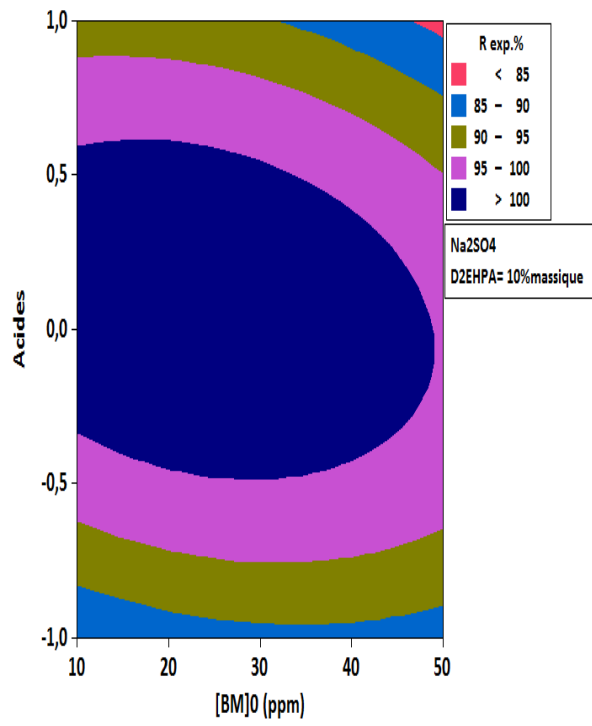
- **Graphique du contour des réponses (figure.III.20)**

Dans les conditions fixées du  $H_2SO_4$  comme une phase interne et à un pourcentage massique de D2EHPA égale à 7,5%<sub>m</sub>, on déduit que le plus grand rendement (100%) est situé dans un intervalle de concentration initiale en colorant entre 10ppm-50ppm et en présence du sel  $Na_2SO_4$  (+1).

- **Diagramme de la surface des réponses (figure.III.21)**

On déduit à partir de la surface qu'il y a une grande différence entre la zone minimale et la zone maximale. En haut de la surface de réponse se trouve les bons rendements, en présence du sel  $Na_2SO_4$  et dans tout le domaine de la concentration du colorant.

Un exemple sur le résultat de la manipulation de meilleurs rendements est représenté dans la figure.III.32.



- **Interprétation**

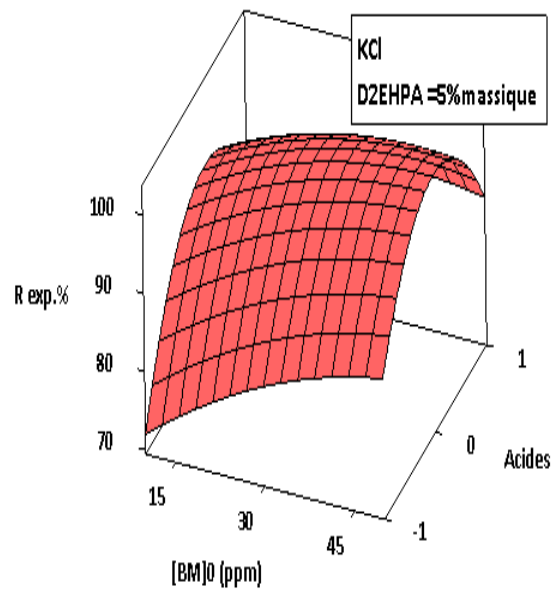
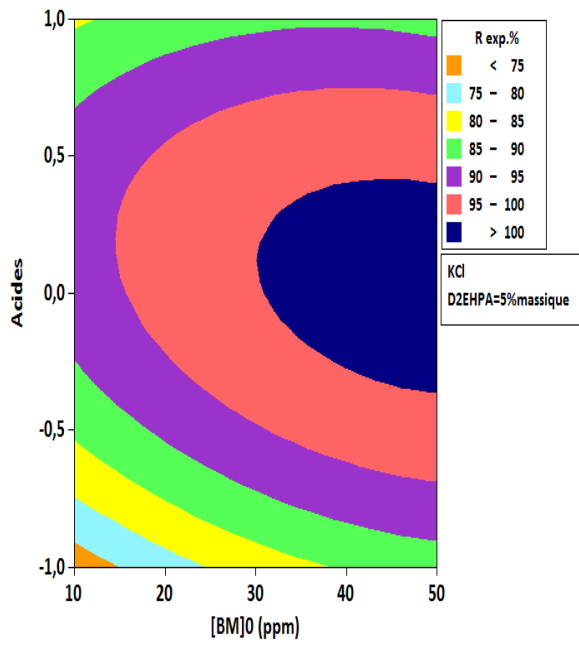
- **Graphique du contour des réponses (figure.III.22)**

En fixant le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et le pourcentage massique de D2EHPA à 10 %m, on remarque que les bons rendements (supérieur à 100%) prennent une grande place dans la surface de contour dans les conditions  $[\text{B.M}]_0$  de (10ppm-50ppm) et en présence de la phase interne ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

- **Diagramme de la surface des réponses (figure.III.23)**

A partir de la forme parabolique de la surface de réponse, on remarque que les points maximum se trouvent dans le sommet de la surface où se trouve l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comme une phase interne avec tout l'intervalle de concentration initial du B.M choisi. Et sa indique que la meilleure phase interne est celle de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Un exemple sur les résultats obtenu est représenté dans la figure.III.36 (le meilleur résultat d'optimisation).



- **Interprétation**

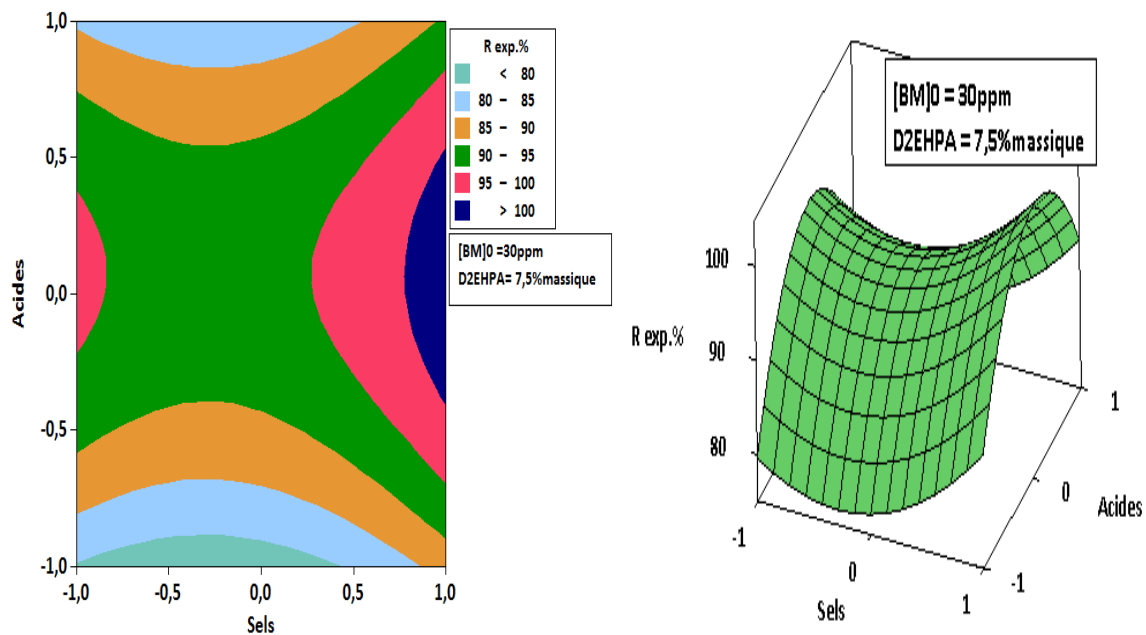
- **Graphique du contour des réponses (figure.III.24)**

Dans les conditions déjà fixées du sel KCl et le pourcentage massique de D2EHPA égale à 5 %m, on observe que dans la zone de la concentration initiale en B.M de [30-50ppm] et avec l'acide  $H_2SO_4$  se trouve le bon rendement (>100 %). Il y a aussi d'autres meilleures rendements (95%-100%) dans la zone du [B.M]<sub>0</sub> de (10 à 50ppm) et avec l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ .

- **Diagramme de la surface des réponses (figure.III.25)**

La forme parabolique du diagramme montre la valeur maximale dans la zone d'acide  $H_2SO_4$  avec la concentration 50 ppm.

Un exemple sur les résultats obtenu est représenté dans la figure.III.33.



- **Interprétation**

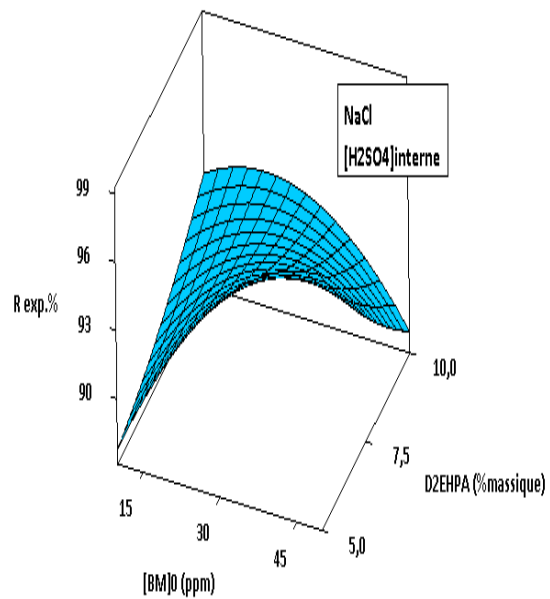
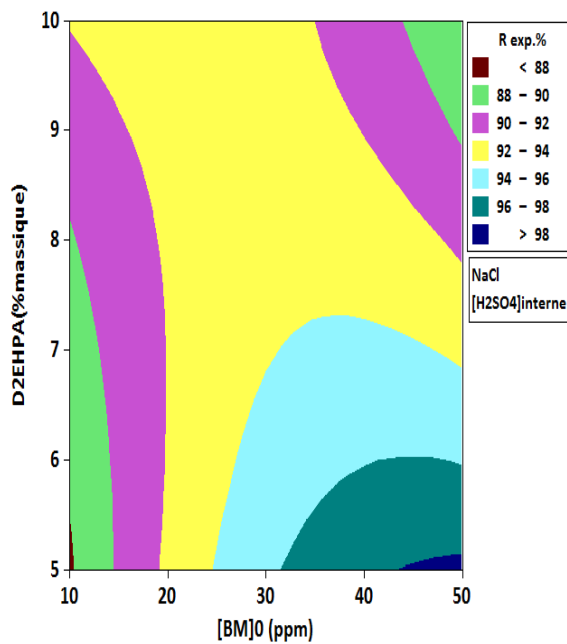
- **Graphique du contour des réponses (figure.III.26)**

A  $[B.M]_0$  égale à 30ppm et à un pourcentage massique égale à 7,5 % m, on remarque qu'avec le sel  $Na_2SO_4$  et l'acide  $H_2SO_4$ , il y a un rendement qui est supérieur à 100%. Et aussi un autre contour les meilleurs rendements (95%-100%) (contour rouge) sont situés au niveau minimum et maximum pour le sel (KCl et le  $Na_2SO_4$ ) aussi avec la phase interne  $H_2SO_4$ .

- **Diagramme de la surface des réponses (figure.III.27)**

On remarque d'après cette surface que le maximum du rendement se trouve en haut de la surface dans la zone du sel  $Na_2SO_4$  et avec l'acide  $H_2SO_4$ . Et il y a une autre zone qu'elle est proche du sel KCl avec la même phase interne.

Un exemple sur les résultats obtenu est représenté dans la figure.III.34.



- ***Interprétation***

- **Graphique du contour des réponses (figure.III.28)**

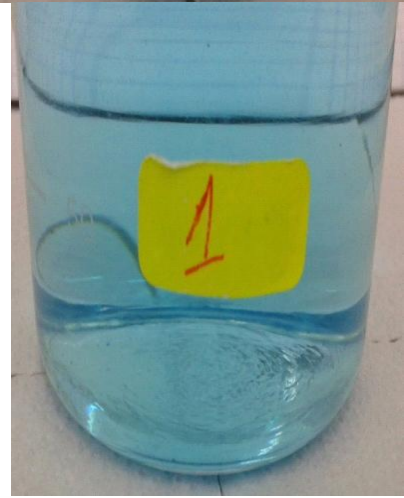
Dans les conditions fixées avec le sel NaCl et la phase interne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on remarque qu'à une concentration initiale du bleu de méthylène de (40-50ppm) et avec un pourcentage massique d'extractant égale à 5%<sub>m</sub>, il y a un rendement supérieur à 98%.

- **Diagramme de la surface des réponses (figure.III.29)**

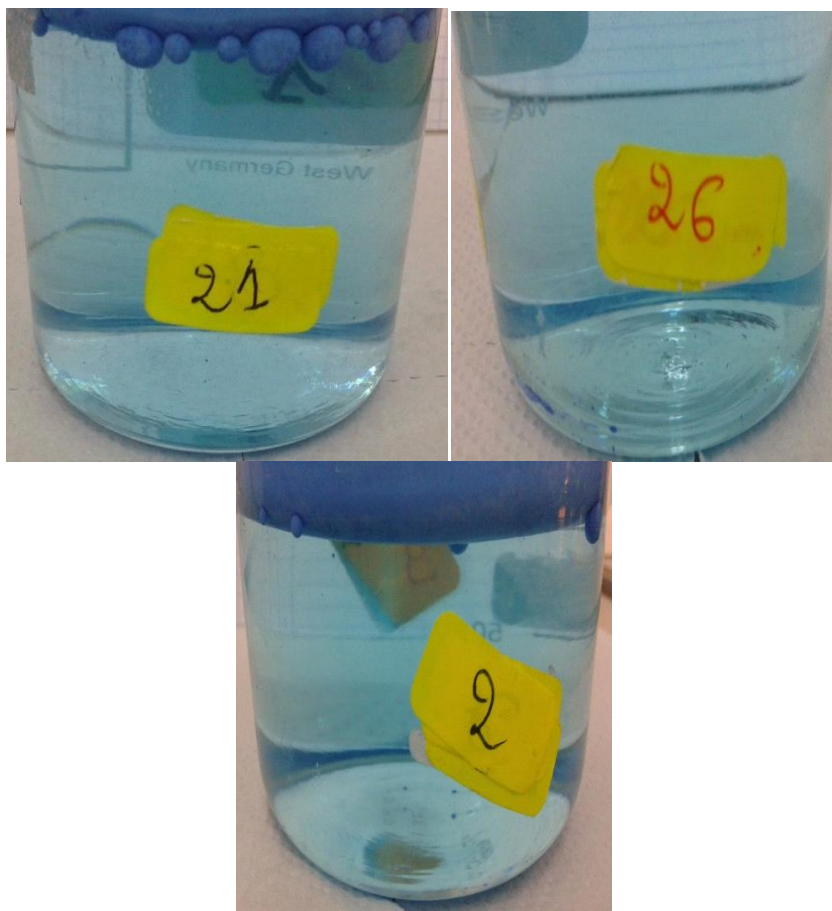
D'après la surface de réponse, on remarque que la valeur maximale se trouve dans le haut de la surface à la concentration initiale du bleu de méthylène qui est presque égale à 50 ppm et avec un pourcentage massique du D2EHPA qui est égale à 5 %<sub>m</sub>.

Un exemple sur les résultats obtenu est représenté dans la figure.III.35.

- **Figures qui représentent les résultats obtenues dans les manipulations**







### III.5.8. Optimisation

L'objectif est de maximiser le rendement d'extraction. Une contrainte a été imposée sur pourcentage massique d'extractant (D2EHPA), la concentration initiale du colorant (Bleu de Méthylène), le type des sels, le type d'acide. D'après le tableau (III.15) on constate une extraction totale du B.M où le rendement d'extraction expérimental est de 100% dans les conditions optimales de : 30ppm en [B.M]<sub>0</sub>, 10% en masse la concentration massique en extractant D2EHPA, avec le sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et la phase interne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **III.5.9 Validation du modèle**

La figure.III.38 montre que la solution est claire et limpide après le traitement dans les conditions optimales. Quant au colorant qui était initialement dans la solution externe, il est passé totalement dans la membrane liquide émulsionnée.

Enfin, on peut dire qu'au total on a pu extraire la totalité du B.M en utilisant la technique de la membrane liquide émulsionnée.



**Figure III.36. Photographie représente une solution traitée du B.M dans les conditions optimales.**

### **III.6.MECANISME REACTIONNEL DU TRANSPORT DU BLEU DE METHYLENE**

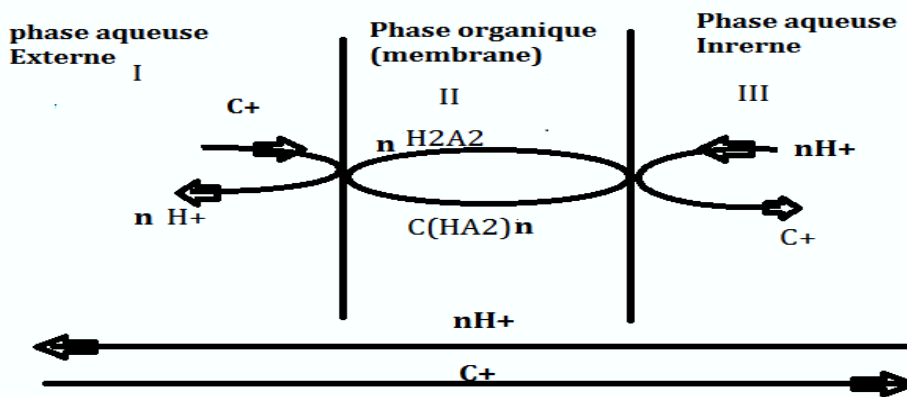
Le transfert du soluté à travers la membrane se produit naturellement par diffusion. Divers composants peuvent être utilisés pour améliorer la séparation, tels que des réactifs chimiques ou des transporteurs spécifiques en maximisant le flux à travers la membrane et la capacité de la diffusion [37].

Le mécanisme du transport du colorant bleu de méthylène nécessite un produit qui est incapable de diffuser dans le sens inverse [38-39], et de cette raison nous avons utilisé un extractant (D2EHPA), qui est complètement soluble dans la phase

organique, et insoluble dans les deux phases adjacentes, phase d'alimentation (externe) et la phase réceptrice (interne).

Le caractère acide du D2EHPA lui permet d'extraire une grande variété d'espèces cationiques, les deux formes HA et H<sub>2</sub>A<sub>2</sub> se comportent comme un monoacide. Cette extraction est généralement caractérisée par une vitesse de transfert élevée. Le mécanisme communément admis pour l'extraction du colorant cationique (B.M) symbolisé par C<sup>+</sup> est l'un ou l'autre des suivants, selon la polarité de la phase organique où les espèces surlignées sont en phase organique [43].

(III.4)



**Figure III.37. Schéma du transfert du colorant cationique(C<sup>+</sup>) lors de l'extraction par membrane liquide émulsionnée.**

On a déjà indiqué que l'acide sulfurique est le meilleur des acides utilisés dans ce plan d'expérience à cause de sa présence moyenne d'atomes d'hydrogène (2H<sup>+</sup>). Et de cette raison on va expliquer le mécanisme avec l'acide sulfurique.

Les sels ont pris ces formes ioniques dans la phase externe aqueuse. Après le transfert qui se déroule entre le soluté (phase externe) et le solvant (phase membranaire), on distingue deux types de réaction : la première est avec l'extractant (HA) à l'interface (phase externe/phase membranaire), et la deuxième est

entre la phase interne (acide sulfurique) (équations III.6, III.9, III.12). Et d'après les équations (III.2, III.3) on résulte les réactions du D2EHPA avec les sels qu'ils sont :

**La réaction chimique proposée entre le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et le D2EHPA**

6).

**La réaction chimique proposée entre le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'acide sulfurique**

**La réaction chimique proposée entre le  $\text{NaCl}$  et le D2EHPA**

**La réaction chimique proposée entre le  $\text{NaCl}$  et l'acide sulfurique**

**La réaction chimique proposée entre le  $\text{KCl}$  et le D2EHPA**

**La réaction chimique proposée entre le  $\text{KCl}$  et l'Acide sulfurique**

- **Interpretation**

A l'interface de la phase externe-phase membrane, le D2EHPA forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (B.M+sel) à extraire un complexe soluble dans la phase membrane. Grâce à son gradient de concentration, le complexe diffuse à travers la membrane vers l'agent tensioactif (Span80) contenue dans la phase interne (acide) pour former un complexe avec le soluté (B.M+sel) plus stable que le complexe formé avec le transporteur (D2EHPA).

En raison par les réactions chimique, on constate que d'après la réaction (III.8), le  $\text{NaCl}$  réagit avec le D2EHPA on résultant un seul atome d'hydrogène, la même observation est remarqué dans la réaction (III .11) où la réaction est entre le sel  $\text{KCl}$

et l'extractant le D2EHPA. Par contre, dans la réaction (III.5) du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'extractant on obtient deux protons.

Mais la réaction du sel  $\text{NaCl}$  avec l'acide sulfurique résulte un autre acide qui est l'acide chlorhydrique (une seule molécule), et la réaction du sel  $\text{KCl}$  avec l'acide sulfurique donne deux molécules de  $\text{HCl}$  (c.-à-d. donne deux protons ( $2\text{H}^+$ ) qui est un nombre moyen d'atome d'hydrogène qui assure l'augmentation du rendement d'extraction du bleu de méthylène). Donc, on peut dire que l'acide chlorhydrique (avec  $1\text{H}^+$ ) a un *effet négatif* sur l'extraction du B.M et que le sel  $\text{NaCl}$  a un effet *inhibiteur* sur le rendement de l'extraction du colorant cationique B.M.

La destruction du complexe (B.M+sel+D2EHPA) est favorisé et le soluté (B.M+sel) est irréversiblement lié à cet agent (Span80), alors que le (D2EHPA) est régénéré et retourne à travers la membrane vers la première interface phase membrane-phase externe pour transporter de nouveau le reste du soluté (B.M+Sel) [40-42].

### III.7. CONCLUSION

L'élimination du polluant cationique « bleu de méthylène » est influencée par plusieurs facteurs qui ont démontré la possibilité d'utiliser le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Une membrane est constituée d'un tensioactif (span80), d'un diluant (gasoil) et d'un extractant (D2EHPA) dans la phase organique, en variant le type d'acides de la phase interne. En plus, une phase aqueuse externe du colorant B.M et du sel à différents concentrations en polluant (B.M) a été étudié dans le but de trouver les conditions optimales qui favorisent le rendement d'extraction du colorant cationique B.M.

A partir du plan d'expérience Box-Behnken on a obtenu plusieurs informations sur les effets des facteurs qui augmentent le rendement expérimental d'extraction du

B.M. Ainsi, après l'optimisation de l'extraction du B.M on a trouvé les meilleures conditions optimales, qui sont : un pourcentage massique d'extractant égale à 10 %m, l'acide sulfurique dans la phase interne ( $H_2SO_4$ ), concentration initiale du colorant égale à 30 ppm, le sel  $Na_2SO_4$  pour un rendement l'extraction égale à 100%.

### **Références Bibliographiques**

- [1] R.S. Juang, F.C. Wu et R.L. Ts eng, The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., 18, 525 531; (1997).
- [2] T. Robinson, G. McMull an, R. March ant et P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de methylene; (2001).

- [3] <http://www.champignons-passion.be/BleuDeMethylene2011.pdf>
- [4] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu\\_de\\_m%C3%A9thyl%C3%A8ne/](http://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne/)
- [5] <https://chimie-minerale.jimdo.com/chlorures/chlorure-de-potassium/>
- [6] <http://www.art-chimie-online.com/produits-chimiques/63-sulfate-de-sodium-anhydre-technique-min-998-.html/>
- [7] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate\\_de\\_sodium/](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_sodium/)
- [8] CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 88th edition; (2007-2008)
- [9] R. Bhushan, S. P. Srivastava et R.S. Chauhan, Anal.Lett.,18(A12),1549-53,(1985),C.A.27995 f,104(4); (1986).
- [10] S. Ryszard, M. Grazyna et R. Danuta, Chem. Anal. (Warsaw), 27(1-2), 89-95, (1982), C.A.43998t, 99; (1983).
- [11] G. M.Ritcey et A.W. Ashbrook, Solvent Extraction, Vol.1, Ed.Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, pp90; (1984).
- [12] G.M. Ritcey et A.W. Ashbrook, solvent extraction, Vol.2, Ed. Elsevier scientific publishing Company, Amesterdam, Netherlands, 167; (1979).
- [13] F. Laiadhi, étude du comportement acido-basique de l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Université Mohamed Khider-Biskra; (2015).
- [14] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak, Ed. OPU, 1-7. Alger ; (1984).
- [15] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc, 79; (1957).
- [16] [https://en.wikipedia.org/wiki/Di\(2ethylhexyl\)phosphoric\\_acid#/media/File:D2EH\\_PA.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Di(2ethylhexyl)phosphoric_acid#/media/File:D2EH_PA.png)
- [17] G. Cote. Extraction liquide-liquide. Définition du procédé-Réactifs industriels. Techniques de l'Ingénieur. Vol. J2, P. 4 ; (2000).
- [18] <https://french.alibaba.com/product-detail/yimake-emulsifier-span-80-surfactant-for-chemical-industry-60594213586.html/>
- [19] <http://www.gasoil.fr/>
- [20] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Gazole>

- [21] S. Lignel, Emulsions eau-dans-huile générées par un procédé microfluidique : contribution à l'étude de la congélation de l'eau dispersée en émulsion. Thèse de Doctorat. Université de Technologie Compiègne; (2014).
- [22] I. Amirat, Elimination du colorant cationique (BM) par les membranes liquides émulsionnée, application des plans d'expériences, mémoire de Master, université Badji Mokhtar –Annaba; (2016).
- [23] O. Carrier, De la formation de gouttelettes à l'émulsification: Approche expérimentale à microéchelle. Université de Lorraine, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés. Thèse de Doctorat ; (2012).
- [24] R. Marr, A. Kopp, Liquid Membrane Technology – A Survey of Phenomena, Mechanisms and Models. Int. Chem. Eng, 22(1): p(44-60); (1982).
- [25] J. Goupy, Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, doc PE 230; (2011).
- [26] J-J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences, applications à l'entreprise, association pour la statistique et ses utilisation.société statistique de France, éditions Techni, pp509, chapitre 2, Paris; (1997).
- [27] P. Dangelie, Principes d'expérimentation, Gembloux, Presses Agronomiques; (1993).
- [28] P. Dangelie, Statistique théorique et appliquée, Tome 1: Les bases théoriques, Gembloux, Presses Agronomiques; (1992).
- [29] J. Mare-Azaïs, Composantes de la variabilité des plans d'expériences. laboratoire de statistique et probabilité-UMR CNRS C55830. Université Paul Sabatier-31062-Toulouse Cedex 4.
- [30] J. Goupy, Plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, Volume PE 230, pp(1-28);(1998).
- [31] M. Djenouhat et al, Separation and purification Technology 63 :pp(231-238); (2008).
- [32] M. Lechheb, extraction du colorant orange II en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée .Université Badji Mokhtar Annaba; (2016).



- [33] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Souleimani, Role of emulsification in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique. *Desalination* 62, pp (237-247); (2004).
- [34] J-Q. Shen, W-P. Yin, Y-X. Zhao, L-J. Yu, Extraction of alanine using emulsion liquid membranes featuring a cationic carrier *Journal of Membrane Science* 120: pp(45-53); (1996).
- [35] M. Panizza, P.A Michaud, G.G. Cerisola CH. Omninellis, Oxydation anodique du 2-Naphtol par des électrodes en BDD, *J. of electro analytical chemistry* 507 :pp(206-214) ; (2001).
- [36] M. Zaddem, Application de la méthode des surfaces de réponse pour l'optimisation du blanchiment du son de blé par du peroxyde d'hydrogène et son incorporation dans une farine de pain. Québec, Canada: p (45-57); (2014).
- [37] L. Gurel, H. Buyukgungor. Investigation of organic matter release in emulsion liquid membrane treatments, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science* 31: pp(265-272); (2007).
- [38] A. Daas, Elimination des colorants anioniques et d'un perturbateur endocrinien en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée. Mémoire de magister de l'université Badji Mokhtar-Annaba; (2010).
- [39] J. Chen, L. Wang, L. Yang, Emerging biosorption, adsorption, ion exchange and membrane Technologies; advanced physicochemical treatment technologies; handbook of environmental engineering. Humana Press Totowa New Jersey, USA: pp(377-379); (2007).
- [40] R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane Science and Technology Series 2, Separation Technology principles and application*. Elsevier, Amsterdam; (1995).
- [41] V.S. Kislik, *Liquid membrane: principles & Application in chemical Separation & Wastewater Treatment*. Elsevier, Amsterdam, UK: pp (165-368); (2010).
- [42] H.B. Mat, Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries. Thèse de doctorat, Université de technologie, Malaysia; (2006).

[43] M. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durant, Laboratoire de chimie nucléaire et industrielle. Ecole centrale de Paris, 92295 Chatrnay-Malabry Cedex. France ; (1992).

## IV.1.INTRODUCTION

La pollution de l'eau est provoquée par la décharge des colorants de décapage, du papier, des pâtes et d'impression et des unités de textiles, etc [1].

L'acide orange 10 est parmi les colorants anioniques utilisés dans les industries.

L'objectif de ce travail était d'extraire un polluant anionique AO10 par le procédé membranaire MLE. Le procédé consistait à communiquer une phase aqueuse à traiter avec une émulsion eau-huile (E/H) formé d'une phase organique et une phase interne. La membrane est constituée de span80 en tant que tensioactif et Aliquat 336 en tant qu'un extractant à différents pourcentages massique et le NaOH comme une phase interne à des concentrations variantes.

Dans cette dernière partie du travail, nous avons étudié trois (3) paramètres prennent chacun trois (3) niveaux. Donc, la matrice est constituée de 15 expériences selon le plan d'expérience « Box-Behnken ».

## IV.2. MATERIELS ET REACTIFS

Nous avons utilisé le même matériel du chapitre III, mais nous avons changé quelques réactifs.

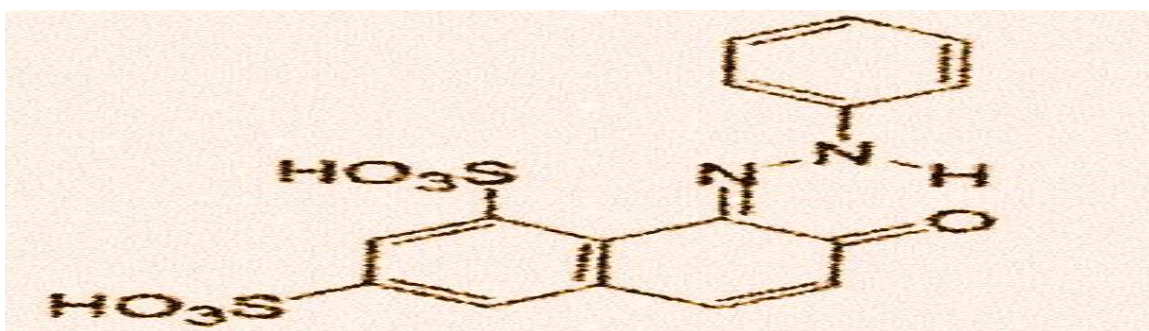
### IV.2.1.Réactifs

#### IV.2.1.1.Réactifs de la phase externe

- **Polluant à extraire « Acide Orange 10 » (A.O.10 ou acide orange G)**
- **Le colorant acide orange 10** est un colorant anionique soluble dans l'eau et l'éthanol, insoluble dans les autres solvants organiques. Utilisé pour la teinture des produits de la soie et de la laine, du papier et de l'encre et aussi dans la fabrication du crayon, de bois et de la teinture biologique [2].
- **Dangers** le colorant acide orange G est un composé du groupe moléculaire aromatique complexe qui le rend plus stable et plus difficile à biodégrader. Ainsi il est parmi les colorant synthétiques qui déplorent esthétiquement et causent des dommages considérables à la lumière [3].

**Tableau IV.1. Propriétés physico-chimique d'Acide Orange 10 [4].**

<b>Nom chimique</b>	Acide Orange G [2]
<b>Formule chimique</b>	$C_{16}H_{12}N_2O_7S_2 \cdot 2Na$
<b>Masse moléculaire</b>	452,38 g/mol
<b>Point de fusion</b>	572 à 707 ° F



**Figure IV.1. Structure d'Acide Orange 10 [2].**

- **Les sels**

Les sels KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont déjà utilisés et étudiés dans le chapitre III.

- **L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

Dans le plan d'extraction de l'acide orange 10 on a utilisé : l'acide sulfurique à une concentration égale à 1 M dans la phase aqueuse d'où nous avons mis 1 ml du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans un volume de 500 ml du colorant pour obtenir un pH égale à 2,7 à une température ambiante égale à 19°C.

#### **IV.2.1.2. Réactifs de la phase organique**

Dans ce chapitre nous avons changé l'extractant « Aliquat 336 » mais le tensioactif et le diluant restent les mêmes « Span80 » et « Gasoil » respectivement, qu'on a utilisé pour extraire le colorant B.M.

- **Extractant (Aliquat 336)**

N-méthyle-N, N-dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium( $C_{25}H_{54}NCl$ ) est un liquide insoluble, visqueux et incolore. Qui est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure. Ce type d'extractant est utilisé pour les colorants anioniques [5].

- **Applications d'Aliquat 336**, Il se trouve dans plusieurs applications à l'échelle industrielle. Par exemple il est appliqué dans le:

-*Traitements des déchets*: Il a été aussi utilisé avec succès pour la récupération des sels acides ou bien pour la suppression de certains métaux lourds des eaux usées.

- Pour contrôler la mousse lors du traitement des eaux usées contenant des tensioactifs anioniques.

-Utilisé comme un agent antistatique pour la fabrication de textiles et de moquettes.

-Décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation.

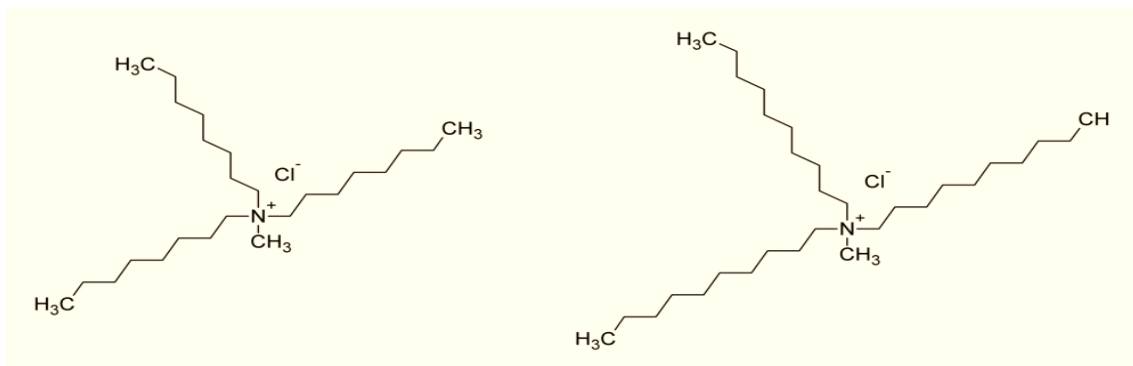
-Extraction par solvant : l'Aliquat336 est utilisé pour purifier ou pour récupérer les complexes ioniques suivants : cadmium, cobalt, molybdène, fer, les terres rares, tungstène, uranium, vanadium et le zinc [5].

Le tableau.IV.2 représente ces plus importantes propriétés physico-chimiques.

**Tableau.IV.2.Propriétés physico-chimiques d'Aliquat 336 [5].**

<b>Formule chimique</b>	$C_{25}H_{54}NCl$
<b>Masse moléculaire</b>	404,16g/mol
<b>Température d'ébullition</b>	225°C
<b>Température de fusion</b>	-20°C
<b>Densité</b>	0,884 g/cm <sup>3</sup>

<b>Viscosité</b>	1500 mPa.s
<b>Point d'éclair</b>	132°C
<b>Tension de surface</b>	28 v



**Figure.VI.2. Structure de l'Aliquat 336 [6].**

#### IV.2.1.3. Réactifs de la phase interne

Dans cette étude on a utilisé l'hydroxyde de sodium dans la phase interne à trois concentrations différentes : (0,5M ; 1M ; 1,5M).

- **L'hydroxyde de sodium** ou **Soude Caustique**, est une base forte qui se présente à température ambiante, sous forme solide. Il est constitué de cations sodium (Na<sup>+</sup>) et d'anions hydroxyde (OH<sup>-</sup>). Il est très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse est transparente et souvent appelée soude.

**Tableau.IV.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydroxyde de sodium [7].**

<b>Formule chimique</b>	NaOH
<b>Masse molaire</b>	39,99 g/mol
<b>Température de fusion</b>	318 C°
<b>Masse volumique</b>	2,1 g.cm <sup>-3</sup>

## **IV.3.METHODES**

### **IV.3.1.Préparation de l'émulsion**

La préparation de l'émulsion des deux phases se fait à l'aide de l'homogénéisateur. La première phase est la phase organique ou membrane. C'est un mélange homogène de tensioactif (Span80), d'un extractant (Aliquat 336) et d'un diluant (Gasoil). Ces réactifs sont mélangés et agités modérément (agitateur magnétique) pendant quelques secondes. La deuxième phase aqueuse (interne) est une solution basique NaOH.

A la fin, on obtient la membrane liquide émulsionnée par l'émulsification en mélangeant un volume de la phase organique avec un volume de la phase interne à l'aide d'un mixeur-homogénéisateur puissant pendant 3 minutes.

Les émulsions sont préparées selon la matrice donnée par le MINITAB 16, dans l'objectif d'obtenir des meilleurs extractions avec une émulsion très stable.

### **IV.3.2.Méthode analytique «dosage du colorant Acide Orange 10 »**

La détermination de la concentration du colorant dans les solutions aqueuses (phase externe) est basée sur les courbes d'étalonnages (Figure.IV.4-Figure.IV.7) obtenues selon la loi de Beer-Lambert. Les concentrations des colorants sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre visible et une cuve en verre de 1cm de trajet optique a été employée.

- **La longueur d'onde**

A partir d'une solution mère de 50ppm et après avoir fixé une longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  = **480 nm**

d'où l'absorbance est maximale.

**Figure IV.3. Détermination de la longueur d'onde de l'A010.**

- **Courbes d'étalonnages de l'Acide Orange 10 avec et sans sel**

Nous avons préparé un échantillon d'AO10 sans sel et trois échantillons : le premier échantillon est avec le KCl, le deuxième avec le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , et le troisième échantillon avec un mélange des deux sels (on prend une masse égale des deux sels), d'où la quantité du sel est égale à 2g dans un volume de 200 ml du colorant. Nous avons obtenu une droite linéaire du colorant Acide Orange 10.

- **Courbe d'étalonnage de l'AO10 sans sel**

**Figure IV.4. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 sans sels.**

- **Courbe d'Acide Orange 10 avec les sels**

**Figure.IV.5. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 Avec le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .**



**Figure.IV.6. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 avec le sel KCl.**

**Figure.IV.7. Courbe d'étalonnage d'Acide Orange 10 avec le mélange (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+KCl).**

- **Interprétation**

La linéarisation de ces courbes est excellente avec des coefficients de détermination ( $R^2$ ) :

Pour la courbe sans sel :  $R^2 = 0,998$  ;

Pour la courbe avec le sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :  $R^2 = 0,997$  ;

Pour la courbe avec le sel KCl :  $R^2 = 0,997$  ;

Pour la courbe avec le mélange KCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $R^2 = 0,995$ .

### **IV.3.3.Procédure d'extraction**

Les émulsions eau dans l'huile utilisées pour l'extraction des colorants sont préparées selon le même protocole expérimental décrit précédemment.

L'extraction consiste à mettre en contact une solution aqueuse chargée d'une certaine concentration déterminée du colorant ( $[AO10]_0 = 50\text{ppm}$ ) en variant les trois paramètres considérés selon un plan Box-Behnken. Les facteurs étudiés pour cette partie du travail sont le pourcentage massique de l'extractant 'Aliquat 336', la concentration de la soude caustique NaOH et le type de sels. La réponse choisie est le rendement de l'extraction.

- Le **rendement de l'extraction** du colorant AO10 est calculé à l'aide de l'équation III.1 déjà mentionné dans le chapitre III.

## **IV.4.RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Dans le but d'optimiser et de déterminer les meilleurs conditions opératoires donnant le meilleur rendement de l'extraction du A010, on a appliqué la méthode de surface de réponse en choisissant le plan Box- Behnken.

Les rendements d'extraction ont été déterminés pour différents type de sels. On a utilisé deux sels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KCl}$  pour les deux niveaux (-1) et (0) respectivement et pour le mélange des deux sels en quantité équivalente un niveau (+1).

Le tableau .IV.4 donne une aidée sur les facteurs choisis ainsi que leurs niveaux. Le choix des niveaux de facteurs est fait d'après des essais préliminaires au laboratoire.

**Tableau.IV.4. Facteurs et domaines étudiés pour l'A010**

Facteurs	Unités	Niveaux		
		Bas (-1)	Moyen (0)	Haut (+1)
Aliquat 336	%en masse	4	6	8
NaOH	M	0,5	1,0	1,5
Sels	/	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{KCl}$	$\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

#### IV.4.1.Rendements expérimentaux de l'extraction de l'A010 selon le plan

##### Box-Behnken

Le plan Box- Behnken donne une combinaison de 15 manipulations avec trois (03) facteurs à trois niveaux « les **colonnes 3, 4 et 5** du tableau III.13 ».

Après avoir effectué les différentes extractions de l'A.O.10 selon cette matrice, nous avons calculé le rendement d'extraction (voir la colonne 5 du tableau IV.5).

**Tableau.IV.5. Rendements expérimentaux de l'extraction de l'AO 10 selon le plan Box-Behnken.**

StdOrdre	Aliquat 336	NaOH	Sels	R% Expérimental	R%Théorique
14	6	1	$\text{KCl}$	66,22	69,66
12	6	1,5	$\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	67,29	66,79

1	4	0,5	KCl	99,07	98,97
9	6	0,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94,51	95,02
13	6	1	KCl	70,15	69,66
5	4	1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96,11	95,70
11	6	0,5	KCl +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81,97	79,57
6	8	1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,43	94,93
7	4	1	KCl +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84,70	87,20
10	6	1,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67,72	70,11
2	8	0,5	KCl	96,65	98,64
4	8	1,5	KCl	78,36	78,46
15	6	1	KCl	72,62	69,66
3	4	1,5	KCl	83,45	81,45
8	8	1	KCl +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84,26	84,66

## IV.5. ANALYSE STATISTIQUE

### IV.5.1. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus pour pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée. Si un effet est important, il y aura une forte probabilité (95-99,9%) que l'effet est «réel» [8-9].

Les facteurs les plus importants peuvent être déterminés en utilisant un paramètre statistique qui est la valeur P (Tableau IV.6).

**Tableau.VI.6.Effet et coefficients estimés pour le rendement de l'extraction de l'AO10.**

Termes	Coef	SE Coef	T	P
Constant	69,6608	1,891	36,831	<b>0,000</b>

<b>Aliquat 336</b>	-0,8276	1,158	-0,715	0,507
<b>NaOH</b>	-9,4228	1,158	-8,135	<b>0,000</b>
<b>Sel</b>	-4,6935	1,158	-4,052	<b>0,010</b>
<b>(Aliquat 336)<sup>2</sup></b>	16,2356	1,705	9,523	<b>0,000</b>
<b>NaOH<sup>2</sup></b>	3,4849	1,705	2,044	<b>0,096</b>
<b>Sel<sup>2</sup></b>	4,7271	1,705	2,773	<b>0,039</b>
<b>Aliquat 336×NaOH</b>	-0,6665	1,638	-0,407	0,701
<b>Aliquat 336×Sel</b>	-0,4408	1,638	-0,269	0,799
<b>NaOH×Sel</b>	3,0310	1,638	1,850	0,123

D'après les résultats du tableau (IV.6) on constate que la concentration de la base NaOH et le pourcentage massique de l'extractant au carré (aliquat 336)<sup>2</sup> sont des termes hautement significatifs sur l'extraction de l'AO10 avec une valeur de p nulle. Le type de sels, la concentration de la base au carré (NaOH)<sup>2</sup> et le type de sels au carré (sels)<sup>2</sup> sont des termes significatifs où la valeur du p-value est inférieur à 0,1. On observe aussi qu'aucune interaction ni significatif.

### VI.5.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique du rendement d'extraction de l'AO10 est représenté par les équations (IV.1 et IV.2) en unité codée et non codée respectivement :

- **Codée**

$$R\% = 69,6608 - 0,8276 \times \text{Aliquat336} - 9,4228 \times \text{NaOH} - 4,6935 \times \text{Sel} + 16,2356 \times (\text{Aliquat336})^2 + 3,4849 \times \text{NaOH}^2 + 4,7271 \times \text{Sel}^2 - 0,6665 \times (\text{Aliquat 336} \times \text{NaOH}) - 0,4408 \times (\text{Aliquat 336} \times \text{Sel}) + 3,0310 \times (\text{NaOH} \times \text{Sel})$$

(IV.1).

- **Non Codée**

$$R\% = 247,050 - 48,4540 \times \text{Aliquat336} - 42,7260 \times \text{NaOH} - 9,43304 \times \text{Sel} + 4,05890 \times (\text{Aliquat336})^2 + 13,9397 \times \text{NaOH}^2 + 4,72706 \times \text{Sel}^2 - 0,666513 \times (\text{Aliquat 336} \times \text{NaOH}) - 0,220408 \times (\text{Aliquat 336} \times \text{Sel}) + 6,06199 \times (\text{NaOH} \times \text{Sel})$$

(IV.2).

### IV.5.3.Effet des facteurs

Graphiquement, plus l'inclination est forte, plus l'effet est important.

L'effet global d'un facteur à deux niveaux présente l'influence du facteur sur la réponse quand il passe du niveau (-1) ou du niveau (+1).

L'effet moyen d'un facteur représente l'influence du facteur sur la réponse quand il passe du niveau moyen 0 au niveau (+1) ou du niveau (-1) au niveau 0 [10].

Les paramètres opératoires utilisés sont : un tensioactif égale à 6% en masse et un pourcentage massique %m de l'extractant (4%; 6% et 8%) et une concentration initiale du colorants de 50 ppm.

Nous avons testé plusieurs concentration dans la phase interne hydroxyde de sodium (0,5 ; 1 ; 1,5M) et aussi nous avons utilisé deux types de sels tels que le chlorure du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )(-1), chlorure de potassium (KCl)(-0) et un mélange avec ces deux sels (+1), dans le but d'analyser leur effet sur l'efficacité de l'extraction du colorant anionique.

D'après la figure IV.8 on constate les principaux effets de chaque facteur dans le domaine choisi :

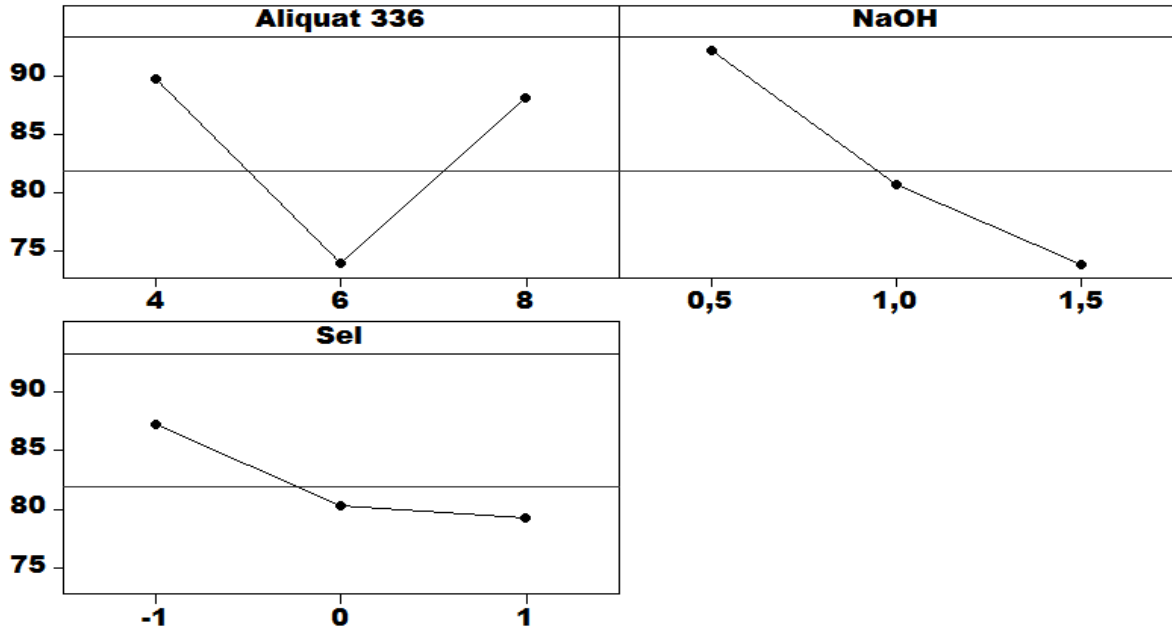


Figure.IV.8.Effets principaux des facteurs.

- **Effet du pourcentage massique d'extractant « Aliquat 336 »**

On observe deux effets, le premier est un effet négatif de 4 à 6 %massique c'est-à-dire du niveau minimum au moyen et un deuxième effet positif du 6 à 8 %massique c'est-à-dire du niveau moyen au maximum. On peut dire que le rendement est bon dans les deux valeurs minimale et maximale du domaine (4 ou 8%m). Les rendements sont respectivement 89,73 et 88,09%.

- **Effet du sel**

On observe qu'il y a un effet hautement négatif représenté par l'inclinaison de la pente du côté du KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Où le rendement diminue de la valeur 87,24% à une valeur de 80,36% On constate un palier du côté du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et le mélange su sel. Où le rendement est presque constant (80,36% à 79,23%). On distingue que le mélange du sel KCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne favorise pas l'augmentation du rendement de l'extraction de ce colorant anionique Acide Orange 10.

- **Effet de la phase interne (concentration de la base NaOH)**

On observe qu'il y a un effet négatif de l'augmentation de la concentration de la base de 0,5 M jusqu'à 1,5 M sur l'extraction émulsionnée et cela traduit par la diminution de l'efficacité d'extraction de l'AO10 de la valeur 92,20% (0,5M); 80,62% (1M) et 73,84% (1,5M).

On distingue que la concentration de 0,5 M est la meilleure pour l'extraction d'acide orange 10.

#### IV.5.4. Diagramme des interactions

Les différentes interactions constatées entre les facteurs étudiés sont présentées dans la (figure IV.9)

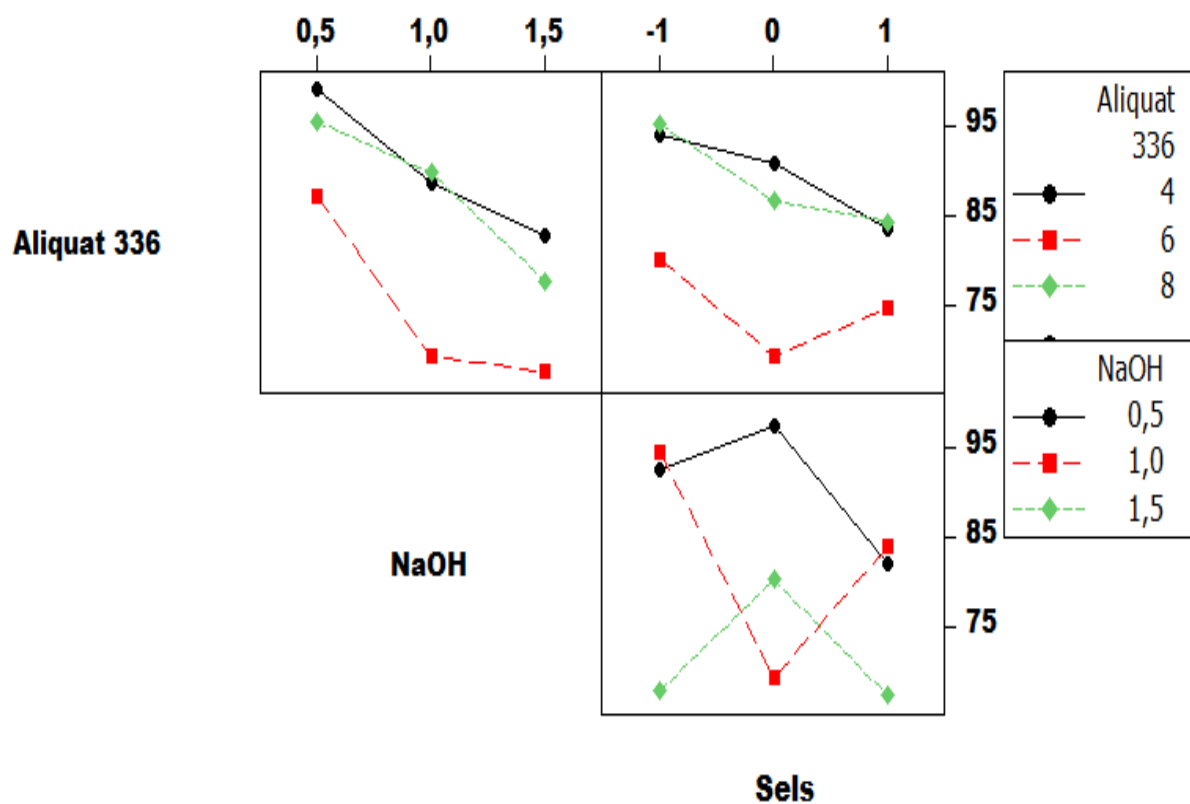


Figure IV.9. Diagramme d'interactions.

- **Interprétation**

On distingue une forte interaction entre l'extractant Aliquat336 et la base NaOH. A un niveau moyen de la concentration de la base (1M) nous avons une interaction forte entre les deux niveaux de l'extractant min et max (4 et 8%*m*).

Une seconde interaction est observé entre le type de sel et NaOH. Cette forte interaction est constatée au niveau min et max pour le sel et au niveau min et moyen pour la base, c-à-d en présence du KCl il y a une interaction entre les deux niveaux min et moyen de la base (0,5M et 1M) et la même observation est retenue pour le niveau max du sel (mélange des sels).

Une dernière interaction est remarquée entre l'extractant et le type de sel. Donc, nous avons deux interactions au niveau min et max pour le sel et aussi pour l'extractant. En présence du KCl nous avons une interaction entre les deux niveaux min et max de l'extractant (4 et 8%*m*). De même au niveau max du sel (mélange des sels) l'interaction est observée.

- ***Interactions faibles entre :***

**Le pourcentage d'extractant de 6%*m*** et tous les types des sels.

**Le type du sel :** KCl et les concentrations du NaOH.

**Les concentrations du NaOH** et le pourcentage massique d'Aliquat à 6 %*m*.

#### **IV.5.5. Test de la normalité**

##### **VI.5.5.1.Histogramme des valeurs résiduelles du rendement**

On constate que l'histogramme suit une courbe en cloche. Donc, on peut dire que les valeurs résiduelles sont distribuées quasi normalement. On constate aussi que les valeurs de l'histogramme sont fortement symétriques, les valeurs résiduelles sont probablement distribuées normalement.

La Figure III.10 présente l'histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement indiqué précédemment.



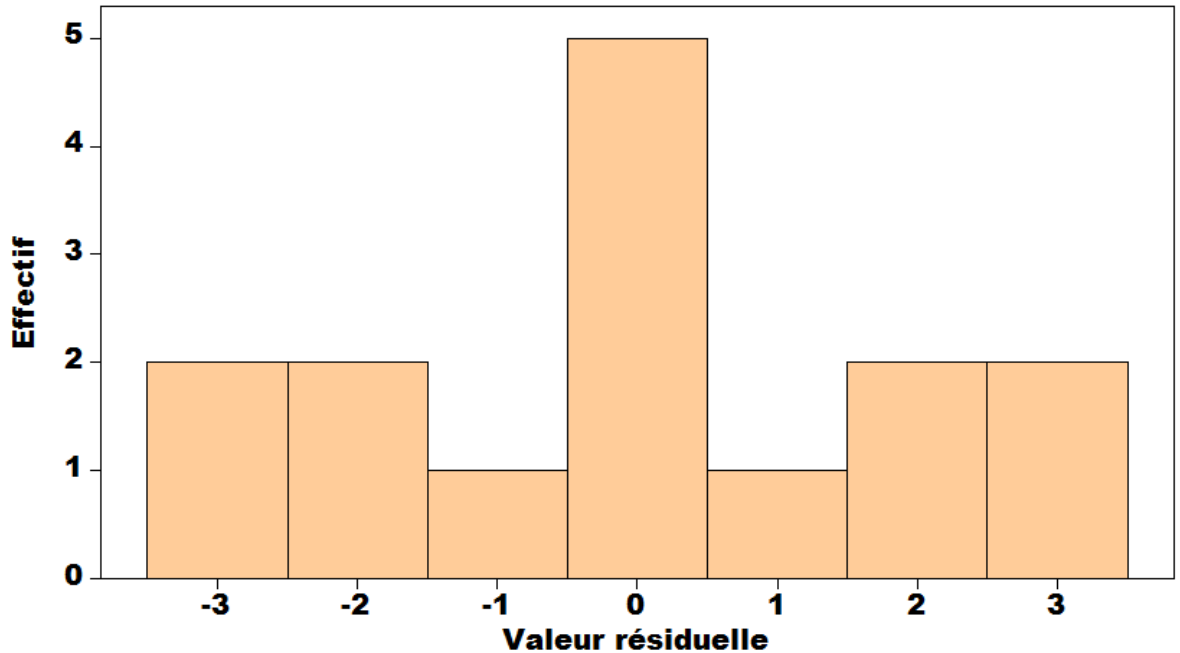


Figure.IV.10.Histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement de l'AO 10.

#### IV.5.5.2.Droite de Henry des valeurs résiduelles

Généralement une droite de Henry est utile pour vérifier la normalité du modèle. On constate que les points tendent à former une droite. La figure suivante représente la droite de henry obtenue par notre travail du colorant acide orange 10.

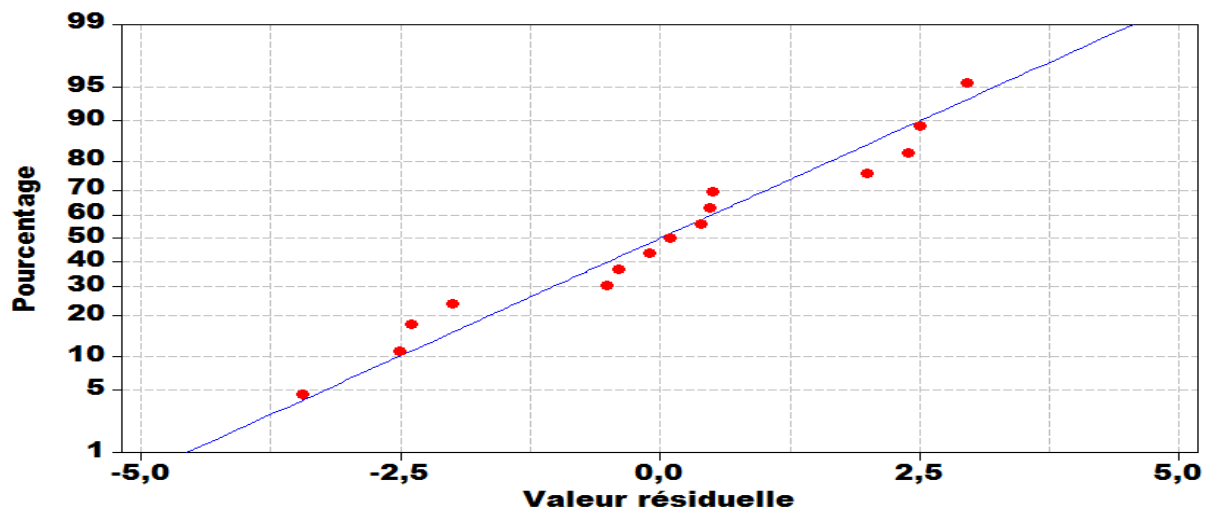


Figure.VI.11.Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement de l'AO10.

#### IV.5.5.3. Rendement expérimental en fonction du rendement théorique

D'après la figure IV.12, on constate que les rendements expérimentaux et estimés sont distribués autour de la ligne de régression ( $R^2 = 0,9773$ ). L'ajustement est très bon, surtout au-delà de 75%.

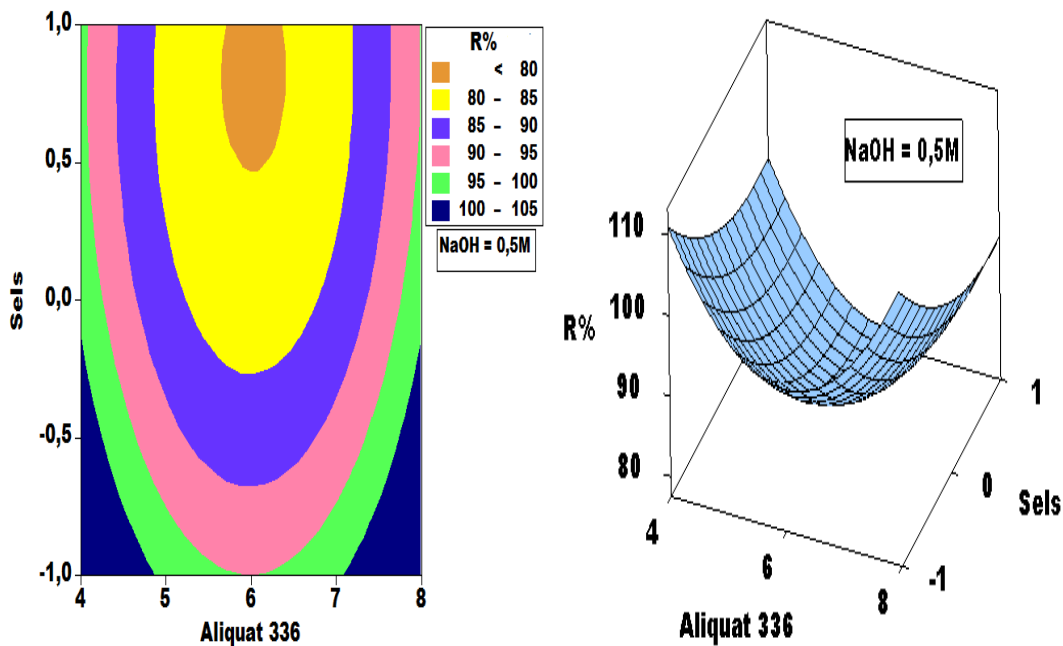
**Figure.IV.12.Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées pour l'extraction de l'A010.**

#### IV.5.6. Graphiques du contour des réponses

Nous avons tracé les graphiques du contour des réponses pour deux facteurs à différents niveaux du troisième facteur. Les meilleures réponses sont représentées sur les figures (IV.13; IV.15 ; IV.17).

#### IV.5.7. Diagramme de la surface des réponses

Nous avons tracé les Diagramme de la surface des réponses pour deux facteurs à différents niveaux du troisième facteur. Les meilleures réponses sont représentées sur les figures (IV.14; IV.16; IV.18).



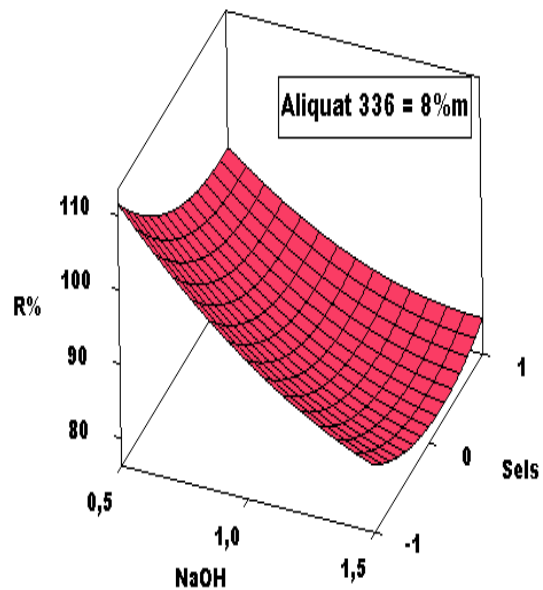
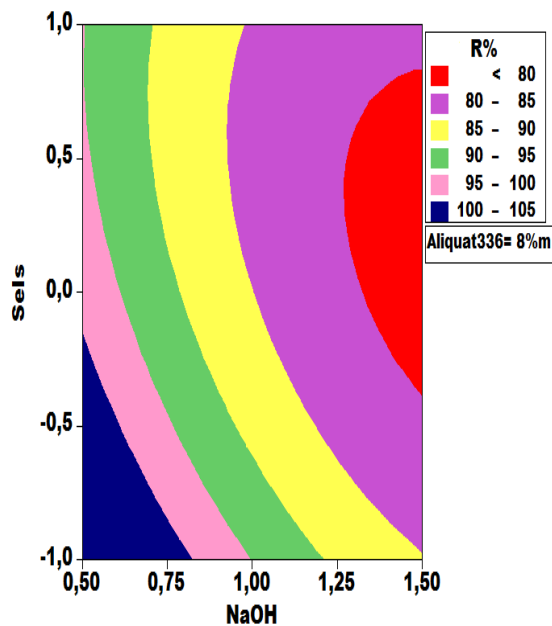
- **Interprétation**

- **Graphique du contour**

A la concentration de 0,5M de la base NaOH, On observe d'après la figure.IV.13 qu'il y a une efficacité élevée à un rendement de (100%) avec le pourcentage massique d'Aliquat de (4%<sub>m</sub>-5%<sub>m</sub>) et (7%<sub>m</sub>-8%<sub>m</sub>) en présence du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et le KCl aussi.

- **Diagramme de la surface des réponses**

La surface est de forme hyperbolique, on remarque que le maximal du rendement se trouve aux niveaux min (le sel KCl) et moyen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour le sel et à un pourcentage massique d'extractant min (4%<sub>m</sub>) et max (8%<sub>m</sub>) pour l'Aliquat336. Un exemple sur les résultats obtenus est représenté dans la figure IV.19.



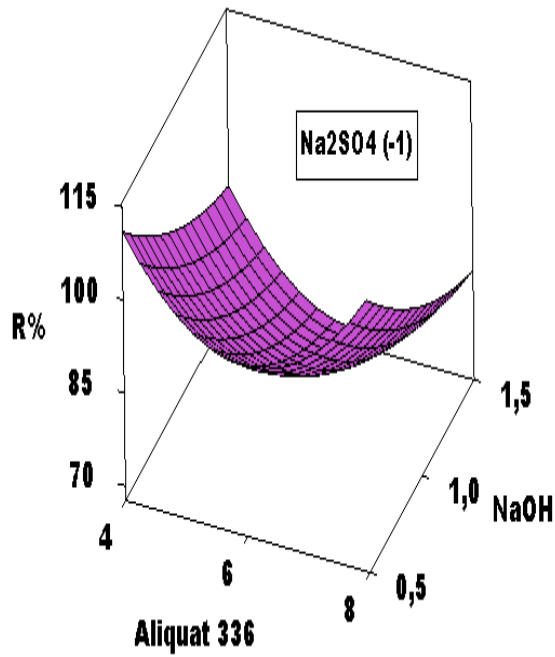
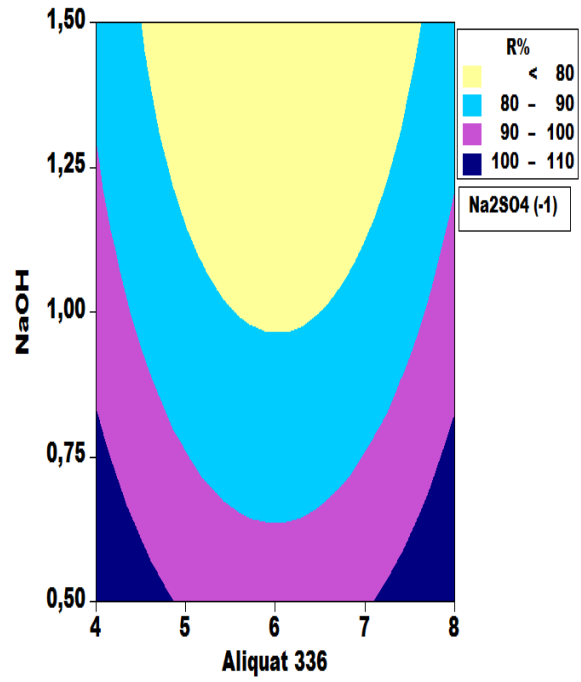
- **Interprétation**

- **Graphique du contour des réponses**

A un niveau maximum (8 %m) pour le pourcentage massique en Aliquat 336 égale, on observe que dans un intervalle de concentration de NaOH de (0,5M-0,75M) et aux niveaux min et moyen du sel (KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se trouve des très bons rendements (95-100%).

- **Diagramme de la surface des réponses**

On remarque qu'à partir de la forme hyperbolique de la surface (figure IV.16) nous avons un maximum du rendement qui se trouve à un niveau min de concentration de la base et dans intervalle min-moyen du sel (les sels KCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Un exemple sur les résultats obtenus est représenté dans la figure.IV.20.



- **Interprétation**
- **Graphique du contour des réponses**

A un niveau moyen du sel (présence du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), on remarque que les meilleures rendements (la zone de la couleur) bleu foncé sont observés au niveau min pour la concentration de NaOH (c-à-d de 0,5M-0,8M) et avec deux zones de l'Aliquat à un pourcentage massique de : (4-5%*m*) et de (7-8%*m*).

- **Diagramme de la surface des réponses**

A partir de la forme hyperbolique de la figure IV.18, on remarque que le maximal du rendement se trouve avec la concentration de NaOH de 0,5 M à 1M et l'Aliquat d'un pourcentage massique de 8 %*m*. Un exemple sur les résultats obtenus est représenté dans la figure IV.21.

- **Exemples sur les meilleurs résultats de l'extraction de l'A010**





#### **IV.5.8. Optimisation**

L'étude des graphiques du contour et de surface des réponses nous a permis de viser la région du domaine expérimental où la réponse est la meilleure. L'optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales optimales correspondant à un maximum de rendement d'extraction.

L'optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales optimales correspondant à un maximum de rendement d'extraction. Il était possible de réussir avec un raisonnable risque d'erreur. Mais il n'y avait pas d'autres conditions conduisant à une meilleure valeur de réponse dans le domaine d'étude. Afin de cibler le champ expérimental pour avoir la meilleure réponse, une optimisation a été appliquée. Les résultats de l'optimisation indiquent les valeurs optimales pour chaque facteur et la valeur du rendement d'extraction.

L'objectif est de maximiser le rendement d'extraction. Une contrainte a été imposée sur les facteurs étudiés. L'optimisation par les plans de RSM peut être également utilisée pour rechercher un optimum. Le rendement d'extraction pourrait être obtenu avec une valeur de **100,00% si l'aliquat 336 d'un pourcentage massique égale à 8%<sub>m</sub>, [NaOH] égale à 0,82M** et le type de sel est le **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** correspondant à une désirabilité de 1,00 (lorsque la désirabilité est élevée c'est à dire proche de 1, la réponse est meilleure et approche la valeur recherchée).

**Tableau.IV.7. Résultats de l'optimisation.**

Paramètres	Min	cible	Max	Aliquat 336 (% <sub>m</sub> )	[NaOH] <sub>int</sub> (M)	Sel	R théorique. %	d
	99	100	100,1	8,00	0,82	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100,00	1,00
	99	100	100,0	8,00	0,50		111,54	

#### IV.5.9 Validation du modèle

Une vérification des conditions optimales a été réalisée deux fois dans les mêmes conditions expérimentales, l'extraction de l'AO10 a été effectuée avec un rendement de **98,90%**. Donc, le modèle était suffisant pour représenter le processus.

La figure (IV.22) montre la solution claire et limpide après avoir été traitée dans les conditions optimales. Quant au colorant qui était initialement dans la solution externe, il est passé pratiquement en totalité dans la membrane liquide émulsionnée.

Enfin, pour un plan d'expérience, seules 15 expériences ont été nécessaires et suffisantes pour optimiser trois paramètres et améliorer le rendement d'extraction de l'AO10 d'une solution aqueuse à pratiquement 100% en utilisant la technique de la membrane liquide émulsionnée.





**Figure.IV.22.Photo représente le résultat de l'optimisation de l'extraction de l'A010.**

#### **IV.6.Mécanisme du transport du colorant Acide Orange 10**

On a utilisé l'extractant Aliquat336 symbolisé par  $R'Cl$  qui libère l'ion chlorure  $Cl^-$  avec le colorant Acide Orange 10 symbolisé par  $RSO_3H$  qui peut libérer un proton  $H^+$  ou deux protons ( $2H^+$ ).

La réaction entre l'extractant et le soluté (Acide Orange 10) :

(IV.3).

Le soluté passe à la phase interne d'où il se déroule une réaction entre la base  $NaOH$  et le colorant AO10, la réaction est la suivante :

(IV.4).

On peut raisonner l'excès des sels comme suit :

**Cas du sel  $KCl$  :** On a un excès du chlore ( $Cl^-$ ) ce qui va diminuer l'approche de  $RSO_3^-$  sur le site ( $R^+$ ) et cela inhibe le transfert du colorant anionique AO10( $R-SO_3^-$ )

puisque il y a une compétition entre le sel et le colorant. Donc, on aura de rendement l'extraction faible.

#### **Cas du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

(2Na<sup>+</sup> + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), en absence d'inhibition (comme les ions Cl<sup>-</sup> ou OH<sup>-</sup>), on obtient des bons rendements d'extraction. On peut dire que le sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne joue pas le rôle d'un inhibiteur pour l'extraction d'AO10.

#### **Dans le Cas du mélange (KCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

D'après les rendements faibles de l'extraction du colorant AO10 qu'on a trouvé on peut expliquer ce résultat par la forte compétition entre la concentration élevée de la base NaOH (1 et 1,5M) et aussi par l'excès des ions chlorures (Cl<sup>-</sup>). L'hydroxyde de sodium à la concentration de 0,5M favorise l'extraction, mais avec l'augmentation de la concentration de la base NaOH on résulte une saturation de la phase membranaire. Pour assurer l'équilibre acido-basique on a mis le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la phase externe. Donc, le transfert du colorant est très difficile à une [NaOH]>0,5M.

La présence des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> **favorisent** l'extraction du colorant Acide Orange 10. Mais, si on mélange l'extractant avec le sel KCl, ceci résulte une augmentation des atomes de chlore ce qui donne une diminution du rendement.

### **III.7.CONCLUSION**

La dernière partie est consacrée à l'étude de l'élimination du polluant anionique « Acide Orange 10 » par la méthode de l'extraction membranaire MLE. Cette méthode est influencée par plusieurs facteurs mais seulement trois ont été étudié. Pour approcher mieux de la réalité on a ajouté le(s) sel(s) dans la phase à traiter (phase externe).

L'extractant (Aliquat 336), la phase interne (la base NaOH) et le type de sel sont les facteurs à optimiser. Les autres paramètres sont fixés à savoir la concentration du colorant (50ppm), le temps d'émulsification (3minutes), le temps d'extraction

(15minutes), le rapport  $V_{ext}/V_{ém} = 5$ ), le rapport  $V_{org}/V_{aq} = 1$ , le tensioactif (span80 = 6‰) et le type de diluant.

En appliquant le plan d'expérience Box-Behnken on a obtenu plusieurs informations concernant les effets de chaque facteur et l'effet d'interaction entre les facteurs.

Les résultats de l'optimisation de l'extraction du colorant AO10 donnent les meilleures conditions optimales qui sont : un pourcentage massique d'extractant égale à 8 %massique, une concentration du NaOH égale à 0,82 M et en présence du sel  $Na_2SO_4$  pour une concentration initial du colorant égale à 50 ppm on a une élimination totale du colorant.

## Références Bibliographiques

- [1] C.S. Rao. Environmental Pollution Control Engineering. Wiley Eastern India: pp (1-79); (1991).
- [2] <http://www.worlddyevariety.com/acid-dyes/acid-orange-10.html/>
- [3] A. Tripathi, S.K. Srivastava, Biodecolorization of Azo dye, Acid Orange 10 using different bacterial strains School of Biochemical Engineering, Institute of Technology Banaras Hindu University, Varanasi-221005 India, 2<sup>nd</sup> International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE vol.6 ; (2011).
- [4] <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/19717/>
- [5] C. LARPENT. Tensioactifs, Techniques de l'Ingénieur. Paris, K342 ; (1995).
- [6] [https://en.wikipedia.org/wiki/Aliquat\\_336#/media/File:Aliquat\\_336.png/](https://en.wikipedia.org/wiki/Aliquat_336#/media/File:Aliquat_336.png/)
- [7] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroxyde\\_de\\_sodium/](https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroxyde_de_sodium/)
- [8] L. Loukas, J. Pharm. Biomed. Al, A Plackett-Burman screening design directs the efficient formulation of multicomponent DRV liposomes. 26: pp(255-263); (2001).
- [9] G.A. Lewis, D. Mathieu, R. Phan-Tan- Luu, Pharmaceutical experimental design. Ed. Marcel Dekker. Inc., New York; (1999)
- [10] J.-J. Dreesbeke, J.-F. G. Saporta, Plans d'expériences : application à L'entreprise, publiée par Editions TECHNIP; (1997).

- [11] F.F. Kull, C. Fritzmann, T. Melin, Liquid membrane for gas/vapor separations, *Journal of Membrane Science* 325 : pp(509-519) ;(2008).
- [12] Ka. HO Yim, Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches. Autre. Ecole centrale ; thèse de Doctorat. Paris ; (2013).

### CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'étudier l'optimisation de l'extraction de colorants cationique et anionique présents dans les effluents industriels par membrane liquide émulsionnée MLE en appliquant la méthode de surface de réponse RSM.

Sachant que dans un effluent réel d'une industrie rejetant des eaux chargées en colorants, divers types de sels peuvent être présents, nous avons choisi alors différents sels dans notre travail.

La première partie de ce travail qui a été consacrée à la modélisation et l'optimisation de l'extraction du B.M par la technique des MLE en appliquant le plan Box-Behnken. Dans cette partie nous avons varié quatre facteurs à savoir : le pourcentage massique d'extractant (D2EHPA), la concentration initiale du B.M, les sels (NaCl, KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et les acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dont l'objectif est d'avoir une élimination totale du colorant basique.

La membrane émulsionnée est composée de deux phases (une phase organique et aqueuse). La phase organique est constituée d'un agent tensioactif anionique le SPAN 80, un extractant le D2EHPA et un diluant le gasoil. La deuxième phase est la phase interne (aqueuse) est constituée d'un acide (soit HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) pour un temps d'émulsion de **3 minutes**. Le rapport volumique entre les deux phases ( $V_{org}/V_{aq}$ ) est égal à **1** et celle de l'émulsion sur la phase externe ( $V_{émul}/V_{ext}$ ) est égale à **5**. L'extraction se fait dans un temps égal à **15 min** de contact.

Les résultats de l'optimisation montrent que les meilleures conditions optimales pour l'extraction du B.M sont : un pourcentage massique d'extractant égale à **10% m**, la présence de l'acide sulfurique dans la phase interne, la concentration initiale en B.M égale à **30 ppm** avec le sel **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** pour une élimination totale du colorant et une très bonne stabilité des émulsions E/H.

Un mécanisme de perméation a été proposé pour comprendre le transfert du colorant cationique par MLE en utilisant le D2EHPA comme extractant.

Dans la deuxième partie où l'extraction de l'**acide Orange 10** a été établie en appliquant le même plan d'expérience, et en variant l'extractant 'Aliquat 336' (pourcentage de l'aliquat 336 varie de 4 à 8% en masse), de phase interne 'la concentration NaOH' (0,5 ; 1 et 1,5M) et le type de sels (KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et un mélange de deux sels). Nous avons gardé les

## CONCLUSION GENERALE

autres conditions opératoires constantes (temps d'émulsion de 3 minutes, le rapport ( $V_{org}/V_{aq}$ ) égal à 1, le rapport ( $V_{émul}/V_{ext}$ ) égale à 5. temps de contact égal à 15 minutes). Les meilleures conditions optimales ont donné un très bon rendement d'extraction pratiquement égale à 100% et une très bonne stabilité des émulsions E/H pour un pourcentage massique en extractant **Aliquat 336 de 8% m, une concentration du NaOH égale à 0,82 M** et en présence de  $Na_2SO_4$ . Pour une concentration initiale du colorant AO10 égale à **50 ppm**.

En perspectives, nous envisageons de compléter ce travail en faisant varier d'autres facteurs ou bien la matrice telle que l'eau des mers, des usines, de plus procéder à une étude de l'extraction d'effluents réels chargés en colorants et réaliser des extractions des colorants par membranes liquides émulsionnées pour des systèmes en continu.