

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat
Département de Génie des Procédés

Année 2018

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT en Sciences**

Utilisation des membranes liquides pour l'élimination des colorants et de leur mélange. Application des plans d'expériences

Option :

Génie de l'Environnement

Par

Meriem DJENOUHAT

DIRECTEUR DE THÈSE : Fadhel ISMAIL

Professeur

Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRÉSIDENTE : Nabila KHELLAF

Professeur

Université BM - Annaba

EXAMINATEURS : Yamina BERREDJEM

Professeur

Université – Souk Ahras

Nacéra ZABAT

MCA

Université BM – Annaba

Saliha BOURANENE

MCA

Université – Souk Ahras

Mahdi CHIHA

MCA

Université – Skikda

Dédicaces



*En mémoire de mon père
À ma chère mère
À mon mari
À mes adorables enfants
À mes sœurs et frères
À tous ceux qui aiment la connaissance*

.....

Remerciements

Je remercie dieu, tout puissant, de m'avoir accordé le privilège, et la patience pour accomplir ce travail.

En second lieu, mes remerciements les plus anticipés vont à mon directeur de thèse, M. le professeur. ISMAIL Fadhel, pour ses précieux conseils et son orientation tout ces années de recherches.

Mes vives gratitudee vont également aux membres de jury , la présidente Professeur KHELAF Nabila, pour son encouragement ,Professeur BERREDJEM Yamina, Mme ZABAT Nacéra, Mme BOURANENE Saliha et Mr CHIHA Mahdi pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Un merci infini à Melle BENDABENE Farida pour son aide et son encouragement, à Mme ZOUGARE, à Mme BECHIRI Ouahiba, à Mme DJENOUHAT Assia docteur en commerce international, à Melle AMIRAT Iness, à Melle BENDABENE Salima, ainsi que Melle BENS DIRA Salma.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DE MATIÈRE

LISTE DES FIGURES.....	V
LISTE DES TABLEAUX	IX
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
<i>Chapitre I</i>	<i>5</i>
<i>TRAITEMENT DES DONNÉES THÉORIQUES.....</i>	<i>5</i>
INTRODUCTION.....	5
I.1. DESCRIPTION DES POLLUANTS COLORÉS	6
I.1.1. NATURE ET HISTOIRE DES MATIÈRES COLORÉES.....	6
I.1.2. LES COLORANTS	6
I.1.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS	8
I.1.3.1. Classification chimique.....	8
I.1.3.2. Classification tinctoriale.....	9
I.2. DANGERS DES EFFLUENTS COLORÉS.....	10
I.2.1. DANGERS À COURT TERME.....	10
I.2.2. DANGERS À LONG TERME.....	10
I.3. TRAITEMENT DES EAUX USÉES CHARGÉES EN POLLUANTS COLORÉS.....	11
I.3.1. TRAITEMENTS PHYSIQUES.....	14
I.3.1.1. Adsorption.....	14
I.3.1.2. Techniques de séparation membranaire	15
I.3.1.3. Extraction Liquide – Liquide	15
I.3.2. TRAITEMENTS CHIMIQUES	15
I.3.2.1. Oxydation Avancée (oxydo-réduction).....	16
I.3.2.2. Précipitation chimique	16
I.3.2.3. Coagulation et Flocculation	14
I.3.2.4. Traitements par oxydation biologique.....	16
I.4. ÉLIMINATION DES POLLUANTS COLORÉS PAR MEMBRANE LIQUIDE	
ÉMULSIONNÉE.....	16
I.4.1. TRANSPORT DANS LA MEMBRANE LIQUIDE ÉMULSIONNÉE.....	17
I.4.2. TYPE DE MEMBRANE.....	18
I.4.2.1. Définition des émulsions.....	18
I.4.2.2. Application ⁽²⁰⁾	19
I.4.2.3. Sens ou types d'émulsions	19
I.4.2. COMPOSITION ET FABRICATION DES ÉMULSIONS	20
I.4.2.1. Composition	20

FIGURE I-4. VISUALISATION SCHÉMATIQUE DU PROCESSUS D'INVERSION	20
I.4.2.2. Fabrication des émulsions (émulsification).....	22
I.5. PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE PAR UN PLAN D'EXPÉRIENCE	24
I.5.1. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE ET PLANS D'EXPÉRIENCES	24
I.5.1.1. La démarche expérimentale	24
I.5.1.2. Les objectifs d'un plan d'expériences	25
I.5.1.3. Méthodologie pour l'élaboration d'un plan d'expériences	26
I.5.1.3. Quelques risques d'échec de la réalisation du PE	27
I.5.2. LES NOTIONS DE BASE DES PLANS D'EXPÉRIENCES.....	27
I.5.2.1. Variables	28
I.5.2.2. Réponses	28
I.5.2.3. Facteurs	28
I.5.2.4. Domaine d'un facteur (limites)	29
I.5.2.5. Domaine expérimental et domaine d'étude.....	29
I.5.2.6. Niveaux codés des facteurs	30
I.5.2.7. Variables centrées réduites.....	30
I.5.2.8. Matrices expérimentale	31
I.5.2.9. Notion de l'effet significatif.....	31
I.5.2.10. Effets principaux	31
I.5.2.11. Interactions entre les facteurs.....	32
I.5.2.12. Erreur	32
I.5.2.13. Répétition	32
I.5.2.14. Randomisation	32
I.5.2.15. Notion de surface de réponse	33
I.5.2.16. Notion de modélisation mathématique.....	33
I.5.3. ANALYSE ANOVA.....	34
I.5.3.1. Carrés moyens des facteurs et des interactions	34
I.5.3.2. Variance résiduelle.....	36
I.5.3.3. Test de Fisher-Snedecor.....	36
I.5.3.4. Probabilité P	37
I.5.3.5. Rejet de facteurs.....	37
I.5.3.6. Tableau d'analyse de la variance	38
I.5.3.7. Diagrammes des effets	38
I.5.3.8. Diagrammes des effets principaux et leurs interactions.....	39
I.5.3.9. D'autres diagrammes et graphes	40
I.5.3.9. Optimisation.....	41
I.5.3.10. La méthode suivie dans notre travail.....	41

I.5.4. TYPES DES PLANS D'EXPÉRIENCES :	41
I.5.4. LES PLANS PLACKETT-BURMAN	43
I.5.5. LES PLANS DE BOX- BEHNKEN	44
I.5.6. LES LOGICIELS DES PLANS D'EXPÉRIENCES	45
RÉFÉRENCES	46
<i>Chapitre II</i>	49
<i>EFFETS DES DILUANTS SUR LA STABILITÉ DES ÉMULSIONS E/H/E</i>	49
II-1. INTRODUCTION	49
II-2. PRÉPARATION DES ÉMULSIONS PRIMAIRES (E/H)	50
II-2-1. MATÉRIEL ET RÉACTIFS	50
II-2-2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	54
II-2-2. PRÉPARATION DE L'ÉMULSION	54
II-3. RESULTATS ET DISCUSSION	55
II-3-1. MATRICE D'EXPERIENCE	55
II-3-2. DISCUSSION	57
II-3-2-1. Diagramme de Pareto	57
II-3-2-2. Étude des effets principaux	59
II-3-2-4. Analyse de la variance	60
II-3-2-5. Modèles polynomiaux	63
RÉFÉRENCES	65
<i>Chapitre III</i>	66
<i>OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU COLORANT CATIONIQUE (BLEU DE MÉTHYLÈNE) PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN</i>	66
INTRODUCTION	66
III.1. PRÉPARATION DE L'ÉMULSION STABLE	67
III.1.1. MATÉRIEL ET RÉACTIFS	67
III.1.2. DÉTERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE ET LA COURBE D'ÉTALONNAGE DU BLEU DE MÉTHYLÈNE	70
III.1.3. TAUX D'EXTRACTION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE	70
III.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU BM PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN	71
III.2.1. COMPOSITION 1 : KÉROSÈNE-SPAN80-D2EHPA	71
III.2.1.1. Analyse de la variance ANOVA et modèle polynomial	72
III.2.1.2. Surface de réponse et de contours	74
III.2.1.3. Optimisation	75
III.2.1.4. Validation du système	76
III.2.2. COMPOSITION 2: GASOIL-SPAN80-D2EHPA	77

III.2.2.1. Plan1: Étude préliminaire de l'influence de l'extraction du BM sur la rupture des émulsions.....	77
III.2.2.2. Plan2: Études de l'extraction du BM dans les conditions optimales.....	82
III.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU BM EN PRESENCE DU SEL PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN	89
III.3.1. ANALYSE DE LA VARIANCE ANOVA ET MODÈLE POLYNOMIAL.....	91
III.3.2. ÉTUDE DES EFFETS PRINCIPAUX	93
III.3.3. SURFACES DE RÉPONSES ET DE CONTOURS.....	94
III.3.3.2. Cas 2 : la recherche d'un optimum dans un mélange des sels.....	97
<i>Chapitre IV</i>	101
<i>OPTIMISATION DE L'EXTRACTION D'UN MÉLANGE DE COLORANTS, CATIONIQUE (BLEU DE MÉTHYLÈNE) ET ANIONIQUE (ACIDE ORANGE G) PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN</i>	101
IV.1. PRÉPARATION DE L'ÉMULSION STABLE	101
IV.1.1. MATÉRIEL ET RÉACTIFS.....	101
IV.1.2. ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE LA MEMBRANE ANIONIQUE 2	103
IV.1.3. ÉTUDE DE L'EXTRACTION DU COLORANT (ACIDE ORANGE10).....	105
IV.2. ÉTUDE DE L'EXTRACTION DU MÉLANGE BINAIRE (BM ET AO 10).....	106
IV.2.1. DÉTERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE ET LA COURBE D'ÉTALONNAGE DU MÉLANGE	106
IV.2.2. TAUX D'EXTRACTION DU MÉLANGE BINAIRE.....	108
IV.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU BM PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN.....	109
V.3.1. Analyse de la variance ANOVA et le modèle polynomial du mélange	111
IV.3.2. Étude des effets principaux du mélange.....	113
IV.3.3. Étude des diagrammes des interactions.....	115
IV.3.4. SURFACE DE RÉPONSE ET DE CONTOURS	116
IV.3.4. OPTIMISATION	121
RÉFÉRENCES.....	122
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i>	123

Liste des figures

Figure I-1. Caractéristiques des eaux industrielles	13
Figure I-2. (a) principe du contre-transport ; (b) principe du co-transport ; 1 : soluté moteur ; 2 : soluté à transporter ; p : transporteur	18
Figure I-3. Les deux types d'émulsions	20
Figure I-4. Visualisation schématique du processus d'inversion	20
Figure I-5. Structure d'un tension-actif	21
Figure I-6. Schéma d'une expérience	25
Figure I-7. Réunion des domaines des différents facteurs	29
Figure I-8. Surface de réponse.	33
Figure I-9. Diagramme de Pareto et droite de Henry	38
Figure I-10. Diagramme des effets principaux	39
Figure I-11. Diagramme des interactions	39
Figure I-12. Diagramme des valeurs résiduelles	40
Figure I-13. Représentation graphique des points expérimentaux du plan de Box et Behnken à trois facteurs	44
Figure II- 1. Formule chimique du D2EHPA	50
Figure II.2. Structure dimère du D2EHPA.	51
Figure II-3. Formule chimique du Span 80	51
Figure II-4. Formule chimique du n-heptane.	52
Figure II-5. Formule chimique du cyclohexane.	52
Figure II.6. Homogénéisateur Moulinex active flow technology	53
Figure II.7. Appareillage expérimentale pour l'étude de la stabilité des émulsions	54
Figure II-8. Diagrammes de Pareto pour kérosène, gasoil, Heptane, Cyclohexane	57
Figure II-9. Effets principaux pour Kérosène, Gasoil, Heptane et le Cyclohexane	59

Figure III-1. Structure du bleu de méthylène	68
Figure III-2. Procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée	69
Figure III-3. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	70
Figure III-4. Surface de contour de l'Y _{K1} en fonction de D2EHPA-SPAN80 à C ₀ max.	74
Figure III-5. Surface de réponse en fonction de D2EHPA-SPAN80 à C ₀ max.	74
Figure III-6. Surface de contour du Y _{K1} (%) en fonction de C ₀ -SPAN80 à D2EHPA min	75
Figure III-7. Surface de réponse du Y _{K1} (%) en fonction de C ₀ -SPAN80 à D2EHPA min	75
Figure III-8. Surface de contour du Y _{K1} (%) en fonction de C ₀ - D2EHPA à SPAN80 max.	75
Figure III-9. Surface de réponse du Y _{K1} (%) en fonction de C ₀ - D2EHPA à SPAN80 max.	75
Figure III-10. L'optimisation de la réponse de pour la composition 1	76
Figure III-11. Effets principaux pour l'extraction et la rupture	79
Figure III-12. Diagrammes des interactions pour l'extraction.	80
Figure III-13. Diagrammes des interactions pour la rupture.	80
Figure III-14. Surface de contour du Y _{G1} (%) en fonction de D2EHPA-SPAN80 à C ₀ max.	85
Figure III-15. Surface de réponse du Y _{G1} (%) en fonction de D2EHPA-SPAN80 à C ₀ max.	85
Figure III-16. Surface de contour du Y _{G1} (%) en fonction de C ₀ - SPAN80 à D2EHPA max	86
Figure III-17. Surface de réponse du Y _{G1} (%) en fonction de C ₀ - SPAN80 à D2EHPA max	86
Figure III-18. Surface de contour du Y _{G1} (%) en fonction de C ₀ - SPAN80 à D2EHPA moy	86
Figure III-19. Surface de réponse du Y _{G1} (%) en fonction de C ₀ - SPAN80 à D2EHPA moy	86
Figure III-20. Surface de contour du Y _{G1} (%) en fonction de C ₀ - D2EHPA à SPAN80 max	87
Figure III-21. Surface de réponse du Y _{G1} (%) en fonction de C ₀ - D2EHPA à SPAN80 max	87
Figure III-22. Première optimisation de la réponse pour la composition 2.	88

Figure III-23. Deuxième optimisation de la réponse pour la composition 2.	88
Figure III-24. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses	91
Figure III-25. Diagrammes des interactions pour l'extraction du BM en présence du sel	93
Figure III-26. Surface de contour du Y_{G2} (%) en fonction de C_0 – Acide aux sels et D2EHPA max.	95
Figure III-27. Surface de réponse du Y_{G2} (%) en fonction de C_0 – Acide aux sels et D2EHPA max.	95
Figure III-28. Surface de contour du Y_{G2} (%) en fonction d'Acide – D2EHPA aux C_0 et sel max	96
Figure III-29. Surface de réponse du Y_{G2} (%) en fonction d'Acide – D2EHPA aux C_0 et sel max	96
Figure III-30. Surface de contour du Y_{G2} (%) en fonction de C_0 – Sel aux Acide et D2EHPA moy	96
Figure III-31. Surface de réponse du Y_{G2} (%) en fonction de C_0 – Sel aux Acide et D2EHPA moy	96
Figure III-32. L'optimisation de la réponse du bleu de méthylène en présence du sel.	97
Figure III-33. Surface de contour du Y_{G2} (%), sel en fonction de C_0 aux Acide et D2EHPA moy	98
Figure III-34. L'optimisation de la réponse du BM en présence d'un mélange du sel.	98
Figure IV-1. Structure de l'Aliquat 336.	102
Figure IV-2. Structure de l'acide orange 10	103
Figure IV-3. Surface de contour du Y_{AO} (%) en fonction de NaOH – Aliquat336	105
Figure IV-4. Surface de réponse Y_{AO} (%) en fonction de NaOH – Aliquat336	106
Figure IV-5. Spectre d'absorption UV-Visible du mélange (BM, AO10)	107
Figure IV-6. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	108
Figure IV-7. Courbe d'étalonnage d'Acide orange10	108
Figure IV-8. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées pour l'extraction de BM dans le mélange.	111

Figure IV-9. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées pour l'extraction d'AO10 dans le mélange.	111
Figure IV-10. Effets principaux pour l'extraction du BM dans le mélange.	114
Figure IV-11. Effets principaux pour l'extraction du BM dans le mélange	114
Figure IV-12. Diagrammes des interactions pour l'extraction du BM dans le mélange	115
Figure IV-13. Diagrammes des interactions pour l'extraction du BM dans le mélange	115
Figure IV-14. Surface de contour Y_{mBM} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0AO10} à C_{0BM} max.	116
Figure IV-15. Surface de réponse Y_{mBM} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0AO10} à C_{0BM} max.	116
Figure IV-16. Surface de contour Y_{mBM} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} min.	117
Figure IV-17. Surface de réponse Y_{mBM} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} min.	117
Figure IV-18. Surface de contour Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} moy.	117
Figure IV-19. Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} moy.	117
Figure IV-20. Surface de contour Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0AO} à C_{0BM} moy	118
Figure IV-21. Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0AO} à C_{0BM} moy	118
Figure IV-22. Surface de contour Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} min.	119
Figure IV-23. Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} min	119
Figure IV-24. Surface de contour Y_{mAO} (%) en fonction de C_{0AO10t} - C_{0BM} à pH_{ex} min.	119
Figure IV-25. Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de C_{0AO10t} - C_{0BM} à pH_{ex} min.	119
Figure IV-26. Effet de l'acidité du milieu sur la membrane	120
Figure IV-27. Extraction optimale de du mélange BM et AO10	120
Figure IV-28 Optimisation de la réponse AO10.	121
Figure IV-29 Optimisation de la réponse du BM dans le mélange.	121

Liste des Tableaux

Tableau I-1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	7
Tableau I-2. Différentes structures des colorants textiles	9
Tableau I-3. Analyse de variance de screening	38
Tableau I-4. Logiciels de plan d'expériences	45
Tableau II- 1. Propriétés physique et chimiques de Kérosène	52
Tableau II- 2 Caractéristiques physico-chimiques des fuels	53
Tableau II- 3 Facteurs et domaines étudiés	56
Tableau II-4. Différents taux de rupture pour les quatre diluants	56
Tableau II-5. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture du kérosène	61
Tableau II-6. Effet et coefficients de la variance pour le taux de rupture du kérosène	61
Tableau II-7. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture de Gasoil.	61
Tableau II-8. Effet et coefficients de la variance pour la réponse taux de rupture gasoil.	62
Tableau II- 9. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture du n-heptane.	62
Tableau II-10. Effet et coefficients de la variance pour le taux de rupture du n-heptane	62
Tableau II-11. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture du cyclohexane.	63
Tableau II-12. Effet et coefficients de la variance pour le taux de rupture du cyclohexane	63
Tableau II-13. Les valeurs optimales du gasoil et kérosène	64
Tableau III-1. Les conditions optimales pour l'extraction.	69
Tableau III-2. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés	71
Tableau III-3. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken	72

Tableau III-4. Effet et coefficients estimés pour la réponse rendement.	73
Tableau III-5. Critères de l'optimisation	76
Tableau III-6. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés	77
Tableau III-7. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken	78
Tableau III-8. Effets et coefficients estimés pour l'extraction Y_{G0}	81
Tableau III-9. Effets et coefficients estimés pour la rupture R_{G0}	81
Tableau III-10. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés	82
Tableau III-11. Rendements expérimentaux de l'extraction du BM selon un plan Box-Behnken	83
Tableau III-12. Effet et coefficients estimés pour la réponse rendement	84
Tableau III-13. Critères de l'optimisation	87
Tableau III-14. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés	89
Tableau III-15. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken	90
Tableau III-16. Effets et coefficients des unités codées estimés pour la réponse Y_{G2}	92
Tableau III-17. Analyse de la variance de la réponse Y_{G2}	92
Tableau IV-1. Les conditions optimales pour l'extraction.	104
Tableau IV-2. Les essais expérimentaux de la stabilité des émulsions anioniques	104
Tableau IV-3. Longueurs d'ondes optimales du mélange	107
Tableau IV-4. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés	109
Tableau IV-5. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken	110
Tableau IV-6. Effets et coefficients des unités codées estimés pour la réponse Y_{BM}	112
Tableau IV-7. Effets et coefficients des unités codées estimés pour la réponse Y_{AO}	113

INTRODUCTION GÉNÉRALE

A nos jours, la production d'une eau propre après utilisation est un défi pour l'environnement. En effet, le rejet des eaux usées issues des industries et autres, est assujéti à des normes strictes et fermes, il faut donc avoir une autorisation des instances publiques. Ces eaux qui peuvent se présenter sous différents aspects chimique, bactériologique et thermique, doivent être traitées avant tout rejet dans les zones naturelles (mer, rivière etc.). Selon les statistiques de 2017 de l'ONU sur le traitement des effluents liquides, les métropoles des pays émergents, à démographie élevée (Égypte, Nigeria) procèdent un traitement déficient. Dans les pays à revenu élevé comme l'Allemagne, les eaux usées sont traitées avec un taux de 70%, mais uniquement 8% dans les pays en développement telle que l'Algérie ⁽¹⁾. Le traitement de ces effluents nécessite la mise au point des techniques efficaces de dépollution et surtout économique pour permettre même aux petites unités de faible capital de faire le traitement. Ces eaux épuisées qui sont riches en métaux lourds (fer, cuivre, plomb etc.) et autres éléments organiques (colorants, phénol etc.), affectent la faune et la flore par réduction du cycle des êtres vivants aquatiques ou terrestres (homme, animal...) et cela par absorption dans l'organisme.

Les industries des colorants constituent aujourd'hui un secteur important de la chimie : la production mondiale est estimée à plus de 800.000 tonnes par an dont 140.000 sont perdues dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection ⁽²⁾, la Chine et les pays de Maghreb sont les plus grands producteurs de l'industrie textile (fourrure et cuir). Les colorants sont employés dans divers secteurs par exemple : dans la production des matières plastiques, peinture, les matériaux de construction, céramiques, produits pharmaceutiques et cosmétiques ⁽³⁾.

Le bleu de méthylène (chlorure de tétraméthyl thionine ou méthylthioninium) est un des colorants basique, le plus souvent abrégé à BM est intensivement utilisé dans divers domaines : en chimie comme indicateur coloré redox, en textile pour la coloration du Cotton

et soie, en imprimerie, en médecine comme un colorant vital des cellules vivantes. Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anti-cancéreuse comme antidote ⁽⁴⁾ et un bon antiseptique à usage interne et externe ⁽⁵⁾. Il fait partie des médicaments essentiels de l'Organisation mondiale de la santé. En revanche, il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation par les personnes peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, il provoque des nausées, des vomissements, une transpiration et des sueurs froides abondantes ⁽⁶⁾. De même l'acide orange 10, est un colorant anionique, donne une couleur orangée, Il est utilisé en textile, imprimerie et en biologie, par contre il présente un produit une toxicité élevée. ⁽⁷⁾

Le traitement des effluents industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Plusieurs technologies de décoloration de ces effluents ont été appliquées, coagulation-floculation, filtration sur membranes (osmose inverse, nanofiltration, microfiltration, ultrafiltration), adsorption (sur le charbon actif, silice, argile...), oxydation chimique (ozonation réactif de Fenton), procédés biologiques (Aérobie, Anaérobie) et l'extraction liquide-liquide ⁽⁸⁾. Mais certains de ces traitements présentent des inconvénients surtout si les eaux traitées seront employées pour l'irrigation des champs agricoles, et pour la production de l'électricité, car les produits de dégradations issus du traitement biologique, sont inconnus ou encore des produits toxiques non dégradés, le traitement par adsorption est lent et limité en volume.

Dans le but de réduire au maximum les polluants colorés, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par membrane liquide émulsionnée (MLE). L'extraction par membrane liquide émulsionnée inventée par Li en 1968, est une technique alternative à l'extraction liquide-liquide ; quelques avantages considérables de cette technique reposent sur l'importance des aires interfaciales développées, l'avantage aussi de permettre le recyclage de la membrane pour un nouvel emploi, par contre les difficultés liées à la rupture de l'émulsion et à la séparation des phases rendent cette technique limitée ⁽⁹⁾. Les principales applications des M.L.E concernent cinq grands domaines : la séparation d'hydrocarbures, l'hydrométallurgie, le traitement des eaux, le génie biomédical et les biotechnologies.

L'objectif de ce manuscrit est de se pencher vers les effluents industriels chargés en colorants cationiques ou anioniques ou leur mélange. Le manuscrit a été divisé en quatre chapitres :

Le chapitre I qui est théorique regroupe une certaine bibliographie concernant l'historique et types des colorants et leurs traitements, la technique de l'extraction par membrane liquide émulsionnée et une généralité sur les plans d'expériences tels que le plan de criblage de Plackett- Burman, le plan de surface de Box-Behnken et enfin les différents logiciels de développement comme le Minitab.

Le chapitre II développe la stabilité des émulsions E/H/E ; pour cela 7 facteurs ont été posés afin d'étudier les quels sont parmi eux, qui influencent la stabilité tout en essayant quatre diluants différents avec le plan Plackett-Burman.

Le chapitre III traite de l'extraction d'un colorant cationique (bleu de méthylène) avec les émulsions stabilisées, pour cela quatre plans ont été essayés en appliquant le plan de surface Box-Behnken avec 3 à 4 facteurs chacun.

Le chapitre IV qui est le dernier, rapporte les résultats de l'extraction du mélange de deux colorants cationique (bleu de méthylène) et anionique (acide orange 10) en deux étapes successive, dans la première étape on extrait le BM avec les conditions favorables trouvées précédemment et en deuxième lieu on extrait l'acide orange 10 avec les conditions optimales déjà traitées dans ce chapitre.

Des discussions et des interprétations de certains phénomènes sont rapportées dans les différents chapitres et enfin une conclusion générale termine ce manuscrit.

Références

1. Uhlenbrook, S, Cordeiro Ortigara, A R et Connor, R. Etat des ressources en eau: Disponibilité et qualité, rapport mondiale des nations unies en valeur des ressources en eau;les eaux usées une ressource inexploitée. Paris : UNESCO, 2017. ISBN 978-92-3-200115-3.
2. Ben Mansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L et Mosrati R .Les colorants textiles sources de contamination de l'eau, CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, (2011), vol. 24, n° 3, p. 209-238.
3. Djela H., Rigail M., Boyer L, Les effluents industriels et leur traitement, Management Prospective Ed, Management & Avenir, (2008), n° 20, pages 275 à 288.
4. Dutta K,. Mukhopadhyaya S,. Bhattachrjee S, Chaudhuri,B: Chemical oxidation of methylene blue using Fenton-like reaction. Journal of Hazardous Materials, (2001), B 84 57-71.
5. Sbai G, Oukili K, study of the degradation of coloring agents of textile application on the methylene blue, International Journal of innovation and applied studies, (2016),16, 272-279.
6. Ghosh D, Bhattacharyya KG, Adsorption of methylene blue on Kaolinite, Applied Clay Science, (2002), volume 20 pages 295-300.
7. Merouani D R. *Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) , thèse de doctorat.* Lille 1 : Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2011 .
8. Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S, Albizane A, Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes, J Mater .Environ. (2015), Sci. 6 (11) 3295-3306.
9. Ng Y S, jayakumar N S., Hashim M A., Performance Evaluation of organic emulsion liquid on phenol removal, Journal of Hazardous material, (2010), 184, (1-3), 255-260.

CHAPITRE I

TRAITEMENT DES DONNÉES THÉORIQUES

INTRODUCTION

Ce présent manuscrit, résume des données bibliographiques concernant les effluents colorés et leurs traitements, l'extraction par membrane liquide émulsionnée et la stabilité de ces émulsions, la description des plans d'expériences ainsi que le logiciel utilisé pour le traitement des résultats expérimentaux (MINITAB 16).

En premier, des définitions, les types, les utilisations, la toxicité des colorants, les normes des rejets liquides colorés et les différents moyens du traitement des eaux usées chargées en colorants sont exposés.

En deuxième, les définitions sur la technique de membrane liquide émulsionnée, ainsi que sa composition, sont présentés.

Et en troisième, la planification des expériences par les plans d'expériences, des différents types et logiciels appliqués, font part de cette partie.

I.1. DESCRIPTION DES POLLUANTS COLORÉS

I.1.1. Nature et histoire des matières colorées

Les matières colorées sont connues et utilisées depuis la préhistoire. Des fresques peintes avec des matières colorées minérales ou des pigments minéraux, tels que l'ocre ou le noir de charbon, les oxydes de fer pour les jaunes, oxydes de manganèse pour les bruns, ont été retrouvées dans des grottes ornées. Depuis la plus haute antiquité, on sait extraire des matières colorées des végétaux, comme la garance (rouge), le safran (jaune), le pastel (bleu) ou d'animaux, des insectes comme le kermès ou de mollusque comme la pourpre des teinturiers ⁽¹⁾.

Dès le milieu du XIXe siècle, les chimistes parviennent à synthétiser des espèces jusqu'alors extraites de la nature. Les matières colorées naturelles qui n'ont jamais excédé quelques dizaines, sont progressivement remplacées par des produits de synthèse qui comptent plus de sept mille exemplaires.

Le premier colorant de synthèse (la mauvéine utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par William Henry PERKIN en 1856 ⁽²⁾. Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, garance, etc.), puis des noms de minéral (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants sont ensuite désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, rhodamine B, etc.).

En dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40.000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes).

On distingue les pigments qui sont des substances finement divisées et insolubles dans le milieu qui les contient et les colorants qui y sont solubles ⁽²⁾.

I.1.2. Les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Les molécules colorées présentent une alternance régulière de doubles liaisons et simples liaisons (appelées conjuguées). La couleur perçue correspond à la couleur complémentaire de la radiation absorbée. La longueur d'onde de la lumière absorbée augmente lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente. Dans une molécule organique colorée, les groupes d'atomes responsables de la couleur sont

des groupes chromophores (du grec Khrôma : couleur et phero : je porte) ; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I-1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (du grec auxein : accroître) ⁽¹⁾.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système p), conjugués (liaison p), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées ⁽³⁾.

Tableau I-1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=C-)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Hydroxyl (-OH)
Sulfure (>C=S)	Alkoxyl (-OR)
	Groupes donneurs d'électrons

I.1.3. 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 qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir, etc.

I.1.3.1. Classification chimique

Le classement selon la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule, ce qui amène à distinguer les principales familles de colorants et les différentes structures associées. Les différentes structures des colorants textiles sont regroupées dans le tableau I-2.

I.1.3.1.1. Colorants azoïques ⁽⁴⁾

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (-N=N-). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les disazoïques, trisazoïques, etc. L'introduction dans un tel édifice de substituants, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs d'électrons sur le second cycle, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut influencer plus ou moins sur la couleur et sur les qualités des teintures.

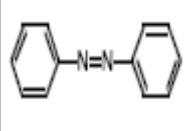
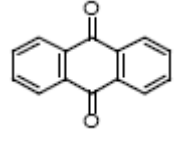
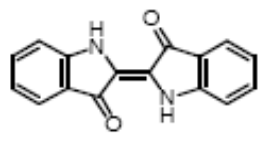
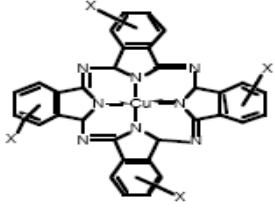
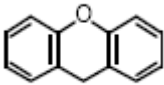
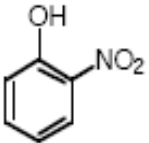
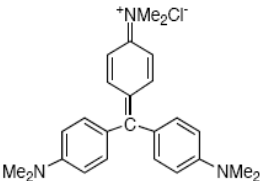
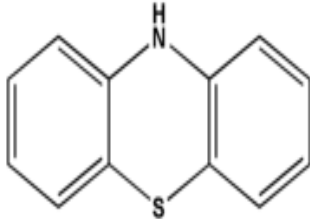
I.1.3.1.2. Colorants anthraquinoniques ⁽⁴⁾

Ce sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques qui couvrent avantageusement la gamme de nuances jaune-orange-rouge. En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisent à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Contrairement aux colorants azoïques, qui ne possèdent pas d'équivalents dans la nature, les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbre est la garance qui, après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriqué synthétiquement sous le nom d'alizarine.

I.1.3.1.3. Colorants thiazines⁽⁵⁾

Les thiazines sont des composés organiques qui contiennent un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre. Les produits chimiques qui renferment le thiazine sont utilisés pour les teintures et les insecticides.

Tableau I-2. Différentes structures des colorants textiles⁽³⁾

Colorant azoïque	Colorant Indigoïde	Colorant anthraquinonique	Colorant phtalocyanine
			
Colorant xanthenes	Colorant nitré et nitrosé	Colorants de diphenylméthane et de triphenylméthane	Colorant thiazine
			

I.1.3.2. Classification tinctoriale⁽⁶⁾

Le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

On distingue différentes catégories tinctoriales de colorant, classés par mode opératoire : les colorants acides, directs, à mordant, basiques, pigmentaires, de cuve, au soufre, réactif et dispersé. Parmi ces colorants, certains sont insolubles dans l'eau : on parle de pigments.

I.1.3.2.1. Colorants cationiques⁽⁶⁾

Ils contiennent un groupe amine quaternaire qui le plus souvent fait partie intégrante de la formule, mais ce n'est pas systématique. Parfois, un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote. Les colorants cationiques étaient utilisés au départ pour teindre la soie, ils colorent essentiellement les fibres acryliques. Ils s'utilisent en bain basique, par exemple une solution ammoniacale, et parfois en milieu acide.

I.1.3.2.2. Colorants anioniques⁽⁷⁾

Cette catégorie contient les colorants acides, à mordant, métallifères et directs. Certains de ces colorants concernent des groupes fonctionnels qui sont les sels de sodium des acides sulfoniques ou carboxyliques. Ces groupes fonctionnels fournissent au colorant la solubilité dans l'eau.

I.2. DANGERS DES EFFLUENTS COLORÉS⁽³⁾

Par leurs dangers sur l'environnement et sur la santé, le traitement des effluents chargés en colorants est donc nécessaire.

I.2.1. Dangers à court terme

Il existe des dangers évidents, comme l'eutrophisation, sous-oxygénation et l'aspect physique (couleurs, odeurs, turbidité).

Les colorants libèrent sous l'action des microorganismes 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. 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. L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales.

I.2.2. Dangers à long terme

L'action des colorants organiques synthétiques sur les êtres vivants s'aggrave à fur et à mesure que leur persistance est étroitement liée à la réactivité chimique (persistance des composés saturés, aromatiques..), ce qui rend ces composés impossibles à épurer par

dégradations biologiques naturelles, s'absorbant par la suite dans l'organisme et s'accumulant avec le temps. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

I.3. TRAITEMENT DES EAUX USÉES CHARGÉES EN POLLUANTS COLORÉS

Les eaux usées sont des sous-produits d'une utilisation industrielle pour le lavage et le nettoyage dans des nombreuses étapes pendant la fabrication, ces débits d'eaux usées rejetés dans le milieu naturel (rivière, mer...), qui sont chargées des produits chimiques, organiques, matières en suspension, doivent subir un traitement adaptés à la qualité et la quantité des rejets car les usines n'appliquent pas les mêmes produits et processus de fabrication figure 1-1.

Type de traitement d'une industrie textile

L'industrie du textile par exemple utilise intensivement l'eau. L'eau est utilisée pour le nettoyage des matériaux bruts et également pour de nombreuses étapes de lavages pendant le processus de production. L'eau résiduelle produite doit être nettoyée des graisses, de l'huile, de la couleur et des autres produits chimiques, elle suit un traitement préliminaire classique appliqué pour presque toutes les usines qui traitent l'eau avant rejet et l'on résume dans les étapes suivantes :

1. Traitements primaires ⁽⁸⁾

- Criblage, Filtration

La première étape du traitement est d'enlever les petites particules de l'eau de processus. Dans ce but on cherche à enlever les fibres, plumes et les flocs de coton. Pour ces étapes de filtration des filtres à tambours et des sacs filtreur sont utilisés.

- Élimination de l'huile

Si pendant l'étape de traitement de la laine des solvants comme le White spirit sont utilisés, ils doivent être enlevés de l'eau résiduelle. Des membranes ou des dégraisseurs sont utilisés pour réaliser cette opération. A cause de l'huile et des solvants organiques dans l'eau les microorganismes peuvent être tués.

- Homogénéisation

Cette étape est utile pour mélanger l'eau. Avec cette étape la pollution est mieux distribuée. Cela permet aux microorganismes de traiter plus facilement l'eau. Le résultat est une amélioration du traitement biologique.

- Neutralisation

Après homogénéisation, la solution a un pH aux alentours de 9 ou 10. La Neutralisation de l'eau peut être faite par un acide ou un injecteur d'air cela dépend de la valeur du pH.

- Traitement physique et chimique

Si la concentration en solide et en suspension est très importante (sulfures, chromate, etc...) dans l'eau le type de traitement est différent: Oxydation catalytique de sulfures, Flocculation et décoloration avec flottation.

2. Traitements secondaires (Purification biologique)⁽⁸⁾

Le type de traitement biologique utilisé dépend de la concentration des différents polluants. Deux étapes de traitement biologique sont généralement employées:

- trickling filter

Pour réaliser un tel filtre on remplit un grand réservoir avec des matériaux ayant une grande surface tels que des morceaux de roches broyées. La surface importante favorise le développement des micro-organismes. Le trickling consiste à faire passer l'eau résiduelle à travers ce média en faisant passer en même temps de l'air pour favoriser l'activité des bactéries aérobiques.

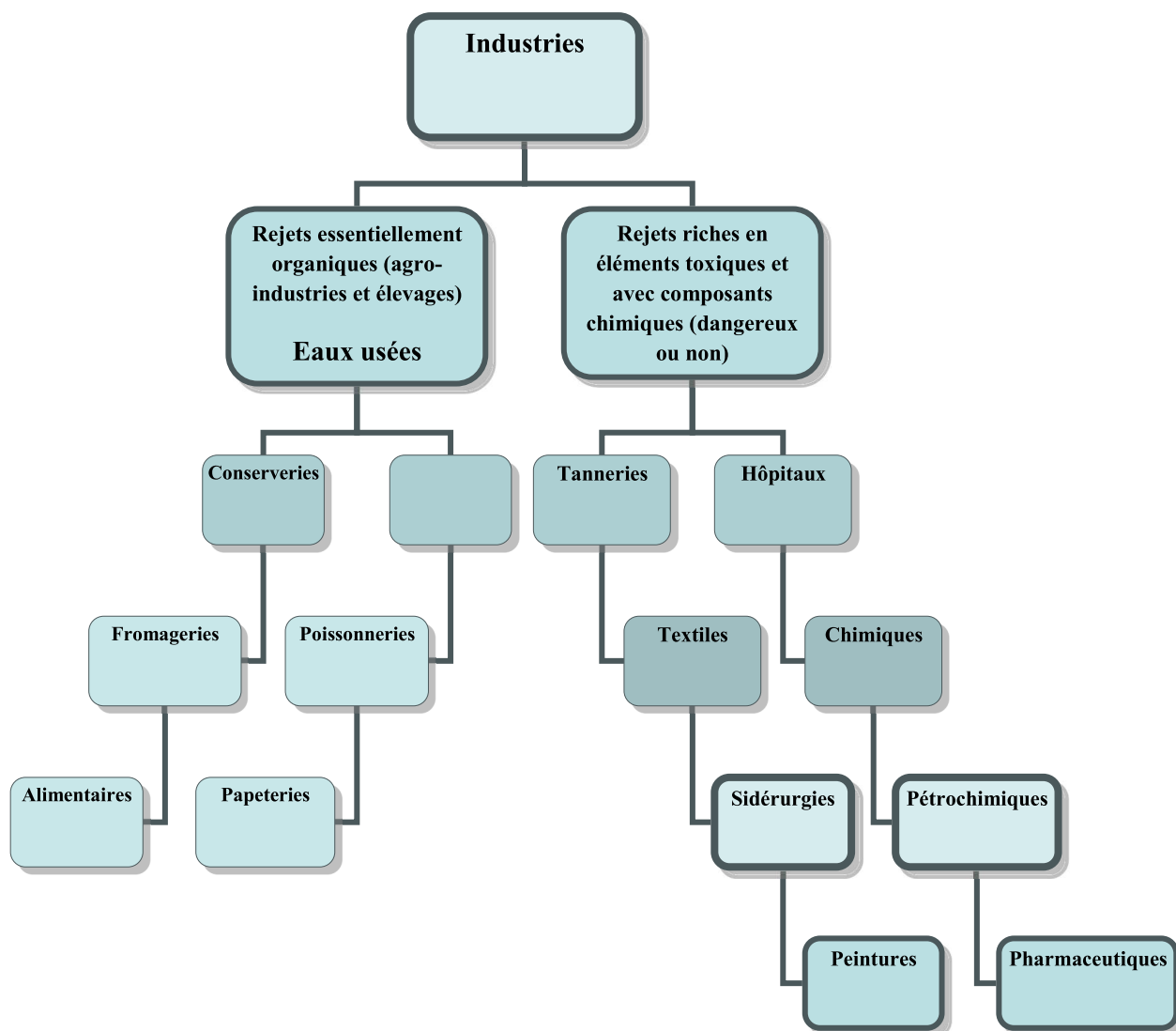


Figure I-1. Caractéristiques des eaux industrielles ⁽⁹⁾.

Cette étape du traitement biologique permet de réduire le DBO5 entre 50 et 70 %. Le désavantage est que l'eau doit être très bien filtrée avant le trickling de manière à éviter tout problème de bouchage du média filtrant.

- Boues activées

Avec ce type de traitement les eaux résiduelles n'ont pas besoin d'être floculées car les bactéries vivent à l'intérieur des boues. Ces boues sont constituées par la floculation des bactéries, ainsi que de matières organiques et minérales contenues dans les eaux à l'intérieur du décanteur primaire d'une station d'épuration qui sont en partie réinjectées dans le bio-réacteur où se développe la culture bactérienne en suspension qui assure la destruction par voie aérobie des matières organiques. Les boues et les bactéries sont activées grâce à des aérateurs. L'élimination de la DBO5 avoisine 90 à 95%.

Pour jeter les boues, elles doivent être solidifiées. Cette opération peut être réalisée au travers de diverses opérations, tout dépend de la quantité de boues qui doit être jetée.

3. Traitement final (De-inking)⁽⁸⁾

Si cela est nécessaire cette dernière étape du traitement peut éliminer la couleur par oxydation, adsorption ou d'autres procédures.

Les différents procédés mis en œuvre pour le traitement des colorants solubles dans l'eau sont : les traitements physiques, chimiques et biologiques.

I.3.1. Traitements physico-chimiques

I.3.1.1. Adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une technique de séparation très importante. Elle est largement utilisée pour la purification des liquides dans des domaines très variés. L'adsorption est un phénomène de fixation superficielle sur un corps solide appelé adsorbant, d'un gaz, d'une vapeur, d'un liquide ou d'un soluté, appelé adsorbat. L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement d'eaux résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination des composés organiques peu ou pas biodégradables constituant la DCO "dure" souvent à l'origine de la coloration. L'adsorbant le plus utilisé industriellement par suite de sa très grande surface spécifique est le charbon actif pouvant être mis en œuvre à l'état pulvérulent, ou mieux, sous forme de grains disposés en lits fixes dans des colonnes semblables aux filtres à sable⁽¹⁰⁾.

I.3.1.2. Coagulation et Flocculation

Cette technique est très ancienne dans le traitement des effluents des industries textiles⁽¹¹⁾. Elle facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. Dans ce cas, la séparation des particules finement dispersées et des colloïdes (matières en suspension non décantables), à l'origine de la turbidité des rejets, implique la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique (coagulant) qui, en provoquant l'agglomération des particules très fines déstabilisées en micro-floc et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons. On peut rajouter un autre réactif appelé flocculant ou adjuvant de flocculation pour faciliter la formation de flocons. On l'utilise dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration.

I.3.1.3. Techniques de séparation membranaire

Les techniques de séparation membranaire sont basées sur le principe fondamental de l'équilibre, consistant à assurer le passage de l'eau résiduaire – par l'application d'une surpression de quelques bars – à travers une membrane semi-perméable, organique ou minérale, possédant une microstructure suffisamment fine, susceptible d'arrêter, en fonction du seuil de coupure (10^3 à 1 nm), les particules colloïdales en suspension ou en émulsion, les molécules organiques simples ou complexes en solution, ainsi que les éléments minéraux dissous à l'état ionique⁽⁹⁾.

La séparation par membrane est largement utilisée dans le traitement de l'eau potable (microfiltration), le dessalement des eaux de mer (osmose inverse) et la purification des eaux usées. Le développement de cette technique fait apparaître un nouveau procédé de traitement avec le même principe seulement dans ce cas en fait appel à une membrane liquide émulsionnée, c'est une technique sélective, qui a été appliquée par Li pour la première fois pour la séparation des hydrocarbures en 1971⁽¹²⁾. Cette technique sera exposée dans le paragraphe I.3.

I.3.1.4. Extraction Liquide – Liquide

L'extraction par solvant est la seconde opération unitaire en génie chimique après la distillation. Elle est largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire⁽¹³⁾. Cependant, définir la technologie d'un procédé d'extraction reste encore de nos jours une entreprise délicate, en raison de la difficulté qu'il y a de prédire le résultat de la mise en contact de phases entre lesquelles s'établit un transfert de matière, avec réaction chimique ou non⁽¹⁴⁾. C'est une opération par laquelle un solvant non miscible à l'eau extrait de cette dernière un composé polluant dissous⁹.

I.3.2. Traitements Chimiques

Les traitements chimiques d'épuration des eaux résiduaires chargées en colorants comportent essentiellement les opérations ci-après.

I.3.2.1. Oxydation Avancée (oxydo-réduction)⁽⁹⁾

L'oxydo-réduction est une opération dans laquelle on ajoute à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant, de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants, en réduisant les niveaux de DCO/DBO, et détruisant les composés organiques et inorganiques oxydables. L'opération permet d'oxyder totalement les composés organiques (sous forme de CO₂ et d'eau). La réaction d'oxydation est utilisée pour la désinfection des rejets urbains (par le Cl₂) et la décoloration des rejets de l'industrie textile par l'oxydation par l'ozone O₃, le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, les ultrasons et la photocatalyse solaire.

I.3.2.2. Précipitation chimique⁽⁹⁾

La précipitation chimique est une méthode très largement utilisée pour éliminer les composés solubles, le plus souvent minéraux, contenus dans les rejets, en l'occurrence les sels (carbonates, sulfates, fluores...), des métaux lourds à caractère toxique (Cu, Pb, Cd, Cr, Fe...) et récemment dans le traitement des eaux usées de l'industrie textile. Elle consiste à ajouter à l'eau résiduaire un réactif appelé précipitant de manière à ce que le produit de la réaction présente une solubilité aussi faible et puisse de cette façon, être séparé de l'eau sous forme solide.

I.3.2.3. Traitements par oxydation biologique⁽⁹⁾

Ils constituent le mode classique d'épuration de la pollution organique carbonée et azotée. Les techniques d'épuration biologique reposent sur les conditions qui permettent aux flores microbiennes de se développer, pour assurer la dégradation des matières organiques polluantes, éliminées dans la mesure où elles servent d'aliments aux bactéries, à conditions cependant qu'elles soient biodégradables. (Décrit en détail dans le paragraphe 2. Traitements secondaires).

I.4. ÉLIMINATION DES POLLUANTS COLORÉS PAR MEMBRANE LIQUIDE ÉMULSIONNÉE

La technologie de membrane liquide émulsionnée (MLE) a été proposée par Li et al, à la fin des années 1960 pour la première fois. Li a commencé par la séparation des hydrocarbures, après dans l'élimination des constituants solubles (phénols, acide phosphorique, nitrate de sodium, et ammoniac) des solutions aqueuse⁽¹⁵⁾, en 1983 Li a étudié l'application du MLE à l'échelle industriel⁽¹⁶⁾. Cette technique de séparation est

utilisée surtout pour la récupération des métaux rares, ferreux et non ferreux contenus dans les solutions aqueuses, pour la concentration et la séparation sélective des polluants organiques et inorganiques.

Les différents domaines d'application des MLE sont ; l'hydrométallurgie, la médecine, la biologie, etc.

La membrane liquide émulsionnée est obtenue, par une première émulsification d'une phase interne aqueuse, qui constitue la phase réceptrice du soluté, dans une phase liquide immiscible (phase organique) et ensuite l'émulsion obtenue sera dispersée dans une troisième phase aqueuse (appelée la phase externe). Normalement, la phase interne et externe sont miscibles, mais ces deux seront immiscibles avec la phase membrane.

Dépendant de la nature des phases internes et externes, l'émulsion peut être de type Eau dans l'Huile (E/H) ou l'Huile dans l'Eau (H/E), le système d'extraction tri-phasique sera de type Eau dans l'Huile dans l'Eau (E/H/E) ou l'Huile dans l'Eau dans l'Huile (H/E/H). En général, l'émulsion renferme des gouttelettes de la phase interne d'un diamètre compris entre 1-10 μ m, stabilisée par un tensioactif additionné à la phase membrane liquide. L'émulsion est dispersée dans la phase continue par agitation et conduit à des globules de 0,1-2mm de diamètre. Le soluté est sélectivement transporté de la phase externe à la phase interne⁽¹⁷⁾.

I.4.1. Transport dans la membrane liquide émulsionnée

Le transport d'une espèce chimique à travers une membrane liquide est beaucoup plus rapide que ne le prévoit le mécanisme solution-diffusion. Ce comportement peut par contre s'interpréter en termes de transporteurs ou porteurs mobiles, qui sont des molécules réactives ioniques ou neutres, capables de complexer l'espèce diffusante, et de la transporter à travers la membrane : on est en présence d'un transport facilité⁽¹⁸⁾.

Il existe deux types de transport facilité à travers la MLE, généralement connu comme type I et type II. Dans le transport facilité type I, les espèces diffusent en premier lieu dans la membrane liquide, qui est composée de quelques solvants organiques, ensuite elles diffusent à travers l'interface de la membrane et réagissent avec la phase interne. Dans ce type de transport facilité, la réaction dans la phase interne est tellement forte que la concentration du soluté dans la phase membrane sera nulle. La réaction des espèces diffusées avec l'agent chimique dans la phase réceptrice forme un produit qui ne peut pas traverser la membrane.

Dans le transport facilité type II, appelée "transport facilité à porteur mobile", les espèces traversent la membrane à l'aide d'un porteur mobile (extractant, agent complexant) qui se trouve dans la membrane. Dans ce type, le transporteur transporte les espèces diffusées, la réaction prend place à l'interface externe entre la phase externe et la membrane et à l'interface interne entre la phase membrane et la phase interne. Ce transporteur sera régénéré après avoir réagi avec l'agent interne à l'interface phase membrane – phase interne, et peut être recyclé entre l'interface externe – interne de la MLE pour une autre opération de transport⁽¹⁶⁾.

L'aspect « couplage » du mécanisme de transport est beaucoup plus intéressant ; ainsi le transport d'un soluté 1 sous l'influence de son gradient d'activité est-il capable d'induire celui d'un second soluté 2 contre son gradient d'activité (transport actif ou uphill). Selon le sens dans lequel diffuse le second soluté, à contre courant ou à co-courant du premier, il s'agit de contre-transport ou co-transport (Fig. I-2).

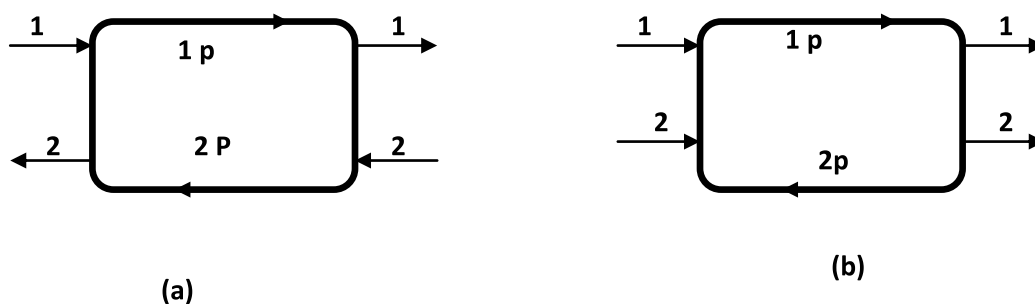


Figure I-2. (a) principe du contre-transport ; (b) principe du co-transport ; 1 : soluté moteur ; 2 : soluté à transporter ; p : transporteur⁽¹⁷⁾

I.4.2. Type de membrane

L'idée consistant à utiliser le transport à travers un liquide conduit à distinguer deux types de membranes liquides : celles obtenues par imprégnation d'un support poreux inerte dites **membranes liquides supportées**, et celles obtenues par émulsion dites **membranes liquides émulsionnées**. Toutes les deux sont des membranes denses, de type solvant. Compte tenu de leur cinétique de transport élevée, les membranes à transporteur de type *émulsion* sont remarquablement adaptées à la perméation⁽¹⁷⁾.

I.4.2.1. Définition des émulsions

Le terme émulsion vient probablement du latin "emlgere", qui signifie traître. Ce terme désigne aujourd'hui un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont

l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. La stabilisation du système dépend à la fois de l'énergie dépensée pour disperser un liquide dans l'autre, et du choix des stabilisants. La taille des gouttelettes formant la phase dispersée d'une émulsion est typiquement de l'ordre du micromètre (0,1 à 100 μm) et impose l'aspect blanc opaque connu à la plupart des émulsions. Une émulsion peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée⁽¹⁹⁾.

I.4.2.2. Application⁽²⁰⁾

La fabrication des émulsions est connue depuis l'antiquité, mais leur étude scientifique ne date que du début du 20^{ème} siècle. En 90 ans, la connaissance et l'utilisation des émulsions dans différentes applications a pris une ampleur extraordinaire. Malgré leur caractère métastable, il existe des émulsions naturelles : c'est le cas du lait (émulsion de type H/E stabilisée par une glycoprotéine). Deuxièmement, des émulsions interviennent temporairement dans certaines étapes d'un procédé industriel : extraction liquide-liquide, polymérisation en émulsion. Troisièmement, certaines émulsions sont indésirables, comme celles qui se forment lors de l'exploitation des gisements pétroliers (émulsions E/H que l'on cherche à casser).

I.4.2.3. Sens ou types d'émulsions

Dans la plupart des émulsions, l'une des phases liquides est aqueuse (polaire), appelée la phase eau (E). La seconde phase organique (apolaire) immiscible ou de miscibilité limitée avec l'eau, appelée phase huile (H). Quelque soit la constitution chimique, les émulsions sont classées en deux types (Fig. I-3) :

- Les émulsions huile-dans-l'eau (H/E), la phase dispersée est l'huile
- Les émulsions eau-dans-l'huile (E/H), la phase continue étant l'huile.

Suivant la nature de la phase dispersée, Le type d'émulsion dépend d'une part de la nature des constituants, du mode de préparation de l'émulsion et des proportions relatives des constituants,⁽²¹⁾ et d'autre part de l'absence de miscibilité de ces deux liquides qui provient d'une différence de nature entre les interactions majoritairement responsables de leurs cohésions respectives⁽¹⁹⁾.

Dans beaucoup de cas on peut transformer une émulsion H/E à E/H, ou vice-versa, par des modifications relativement minimales du système. Ce phénomène s'appelle l'inversion (Fig. I-4)⁽²⁰⁾.

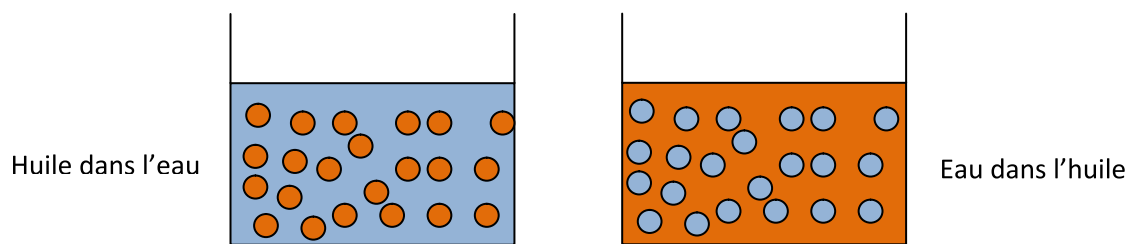


Figure I-3. Les deux types d'émulsions

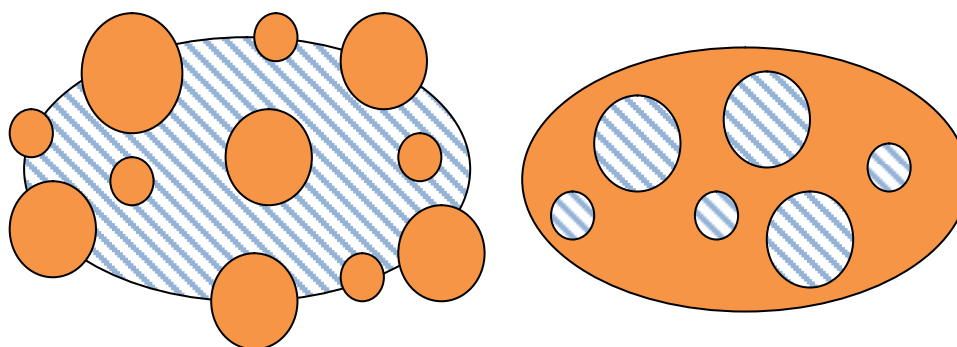


Figure I-4. Visualisation schématique du processus

I.4.2. Composition et fabrication des émulsions

I.4.2.1. Composition

Une émulsion se compose d'une partie hydrophile (eau) et une partie hydrophobe (huile), et se constitue d'un ou plusieurs émulsifiants (tensioactifs), d'un extractant (le transporteur du soluté) et d'un diluant organique.

I.4.2.1.1. Tensioactifs

a. Définition ⁽²²⁾

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais *surfactants* (abréviation de SURFace ACTive AgeNTS) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales.

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes (Fig.I-5) :

- Une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).
- Une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau).

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s), aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiées, ou aromatique(s).

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non ioniques (s).

b. Types de tensioactifs ⁽²¹⁾

Les tensioactifs se répartissent en deux classes, ioniques (anioniques, cationique, zwitterionique) et les non ioniques.

Les tensioactifs ioniques :

- Les tensioactifs anioniques comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate.
- Les tensioactifs cationiques comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire.
- Les tensioactifs zwitterioniques comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bétaïnes et les sulfobétaïnes.

Les tensioactifs non ioniques :

Dans le cas de cette classe de tensioactifs, l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène.

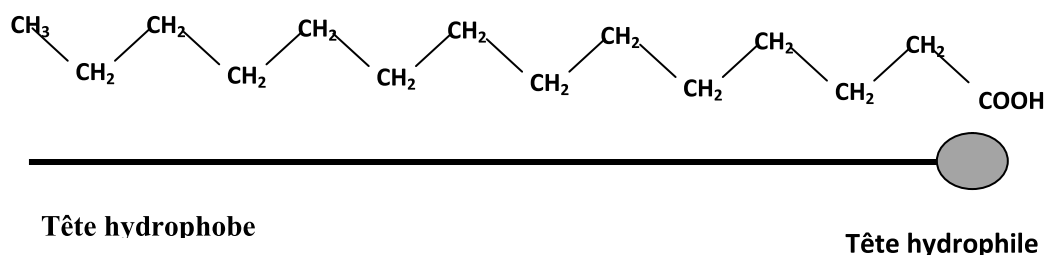


Figure I-5. Structure d'un tension-actif

I.4.2.1.2 .Extractants ⁽²³⁾

L'extractant est un composé actif du solvant et principal responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Le rôle d'un extractant dans le système eau-huile (tensioactifs, diluant) n'est pas la modification du caractère diphasique de ce système, mais il

Il y a seulement distribution de l'extractant entre les deux phases en faveur de la phase organique, ce qui permet de limiter dans des proportions acceptables les pertes de réactifs par solubilité.

Les molécules d'extractant utilisées dans le domaine de l'hydrométallurgie possèdent typiquement une tête hydrophile et une partie hydrophobe. Une telle structure confère à ces molécules des propriétés amphiphiles et par suite une tendance plus au moins marquée à s'adsorber aux interfaces liquide-liquide.

1.4.2.1.3. Diluants ⁽²²⁾

Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel. On a longtemps considéré qu'il s'agissait d'un constituant dont le rôle était surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, émulsivité. Diverses études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide.

On utilise industriellement comme diluants des mélanges complexes d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole.

1.4.2.2. Fabrication des émulsions (émulsification) ⁽²⁴⁾

L'énergie nécessaire à la fabrication des émulsions peut être apportée au système de différentes façons, les plus courants sont les systèmes qui génèrent un cisaillement et d'autre qui font appel au phénomène de cavitation. Le premier groupe rassemble, entre autres, les mobiles spécifiques à l'émulsification (turbine, hélices...), les dispositifs à rotor-stator. Le deuxième groupe comprend les techniques ultrasonores et les homogénéiseurs haute pression.

1.4.2.2.1. Émulsification par agitation mécanique

- *Disperseur* : le but de ces appareils est de créer un bon cisaillement pour favoriser la rupture des gouttes ; en ce sens les mobiles d'agitation radiaux sont mieux adaptés, comme la turbine à pâles inclinées générant un fort cisaillement. Lorsque la dispersion est facile à mettre en œuvre, l'utilisation des mobiles axiaux, comme les hélices, est suffisante. Les émulsions produites avec des disperseurs présentent des tailles de gouttes de l'ordre de 10 à 100 µm, c'est-à-dire relativement élevées.

- *Homogénéiseurs* : l'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requises. Au moyen d'outils à très fort taux de cisaillement, la taille des gouttes, de l'ordre de 10 à 100 μm , est ramenée à une valeur inférieure aux micromètres. Le système rotor-stator est le plus couramment utilisé.

1.4.2.2.2. Homogénéiseurs haute pression

Ces systèmes fonctionnent selon le principe de la pompe à piston : on force à passer par un orifice de très petite dimension une préémulsion très fortement comprimée ; à la sortie du dispositif, une détente subite engendre un phénomène de cavitation provoquant l'éclatement des gouttes par implosion de microbulles de gaz. Ces homogénéiseurs fonctionnent en continue et conviennent pour des émulsions de viscosité faible ou moyenne. Les émulsions produites par ce système, sont très fines ($d_{32}=1 \mu\text{m}$).

1.4.2.2.3. Mélangeurs statiques

Un mélangeur statique est composé d'un ensemble d'éléments immobiles placés bout à bout dans un tube. Chaque élément a une structure géométrique particulièrement rigide qui divise le flux et le recombine. Une caractéristique clé des dispersions liquide - liquide formées dans les mélangeurs statiques concerne la répartition granulométrique. Ces dispositifs génèrent des cisaillements et des turbulences homogènes dans le volume du mélangeur, ce qui conduit à des émulsions relativement fines ($d_{32}=1 \mu\text{m}$).

1.4.2.2.4. Procédés à membrane

L'émulsification par membrane est un nouveau procédé pour l'obtention d'émulsions peu concentrées. Il s'agit d'une technique qui demande peu d'énergie et qui produit un cisaillement faible.

Dans le procédé le plus courant, on force la phase dispersée à passer dans la phase continue, qui contient les tensioactifs, à travers une membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration. Les gouttes ainsi formées se détachent de la surface de la membrane par l'écoulement de la phase continue.

La taille des gouttes et la distribution de taille sont uniquement liées au diamètre et à la distribution des pores de la membrane : ainsi, plus les pores seront petits, plus l'émulsion sera fine ($<1 \mu\text{m}$).

I.5. PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE PAR UN PLAN D'EXPÉRIENCE

Les manipulations de l'extraction par membrane liquide émulsionnée ont été structurées par l'application d'un outil informatique (logiciel), la résolution des résultats expérimentaux se réalise statiquement (analyse ANOVA) afin de déterminer l'optimum de la réponse (y_i) en fonction des facteurs d'étude (x_i), cette méthode s'appelle « plan d'expérience ».

I.5.1. Démarche expérimentale et plans d'expériences

I.5.1.1. La démarche expérimentale⁽²⁵⁾

L'expérimentation comme moyen d'améliorer le savoir est un processus complexe peu évident au départ, conditionné par des savoirs et des moyens permettant de créer et de réaliser une expérience. La faiblesse des moyens de mesure notamment, avaient longtemps entravé le développement de l'idée elle-même. On peut considérer que la première mission de l'expérimentation est de produire des résultats ou des *faits* logiques, en s'appuyant sur les connaissances déjà acquises. Ces *faits* ont une valeur logique « vrai », cependant, leur statut d'être remis en cause un jour. L'expérimentation n'est pas la simple observation des faits qui ne produit rien si elle n'est pas suivie d'un travail de remontée vers une idée générale féconde. De plus, une fois que l'analyse des résultats a permis d'élaborer un « modèle », il est en général nécessaire d'effectuer un travail de confrontation avec toutes les conséquences qu'implique ce modèle. Des expériences complémentaires doivent être généralement envisagées pour procéder à des vérifications.

Par ailleurs nous présentons un schéma d'expériences mettant en évidence le contrôle de certains paramètres ou facteurs, alors que d'autres pourront évoluer spontanément. Les réponses des unités expérimentales (système, logiciel) sont utilisées pour trouver des modèles ; on pourra les déterminer en faisant varier certains paramètres contrôlés, dans une même expérience ou dans une suite d'expériences (un plan d'expériences). Des facteurs non contrôlés peuvent perturber (légèrement si possible) l'expérience ; ces facteurs peuvent être liés à l'ambiance, à l'origine variable de certains composants (effet bloc). Après divers types de vérifications (statistiques, expérimentales) on aura élaboré un modèle provisoire sinon définitif.

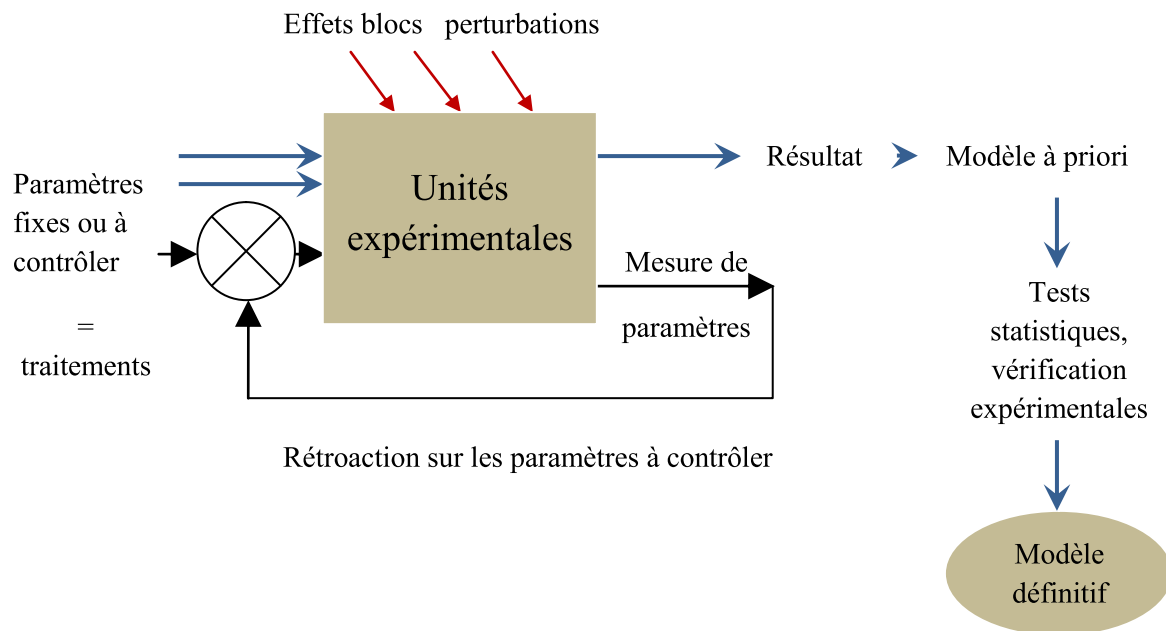


Figure I-6. Schéma d'une expérience

I.5.1.2. Les objectifs d'un plan d'expériences

Le but principal de l'expérimentation est d'établir s'il existe des relations de dépendance entre certains facteurs et certaines réponses, et de les modéliser, cette dépendance se traduit le plus souvent par une formule mathématique. Les formules trouvées sont essentiellement pratiques c.-à-d. qu'elles donnent une représentation mathématique approchée du phénomène dans une région limitée de l'espace expérimental.

Soit une grandeur d'intérêt y (réponse) qui dépend de plusieurs variables (facteurs) x_1, x_2, \dots, x_p . Cette dépendance s'exprime par la relation ⁽²⁶⁾ :

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_p)$$

Dans toute expérience l'un des problèmes est le contrôle des facteurs essentiels qui peuvent influencer le résultat. On appelle «niveau d'un facteur ou modalité», l'une des valeurs particulières que celui-ci pourra prendre. Dans une *expérience élémentaire* chacun des facteurs se verra affecter un niveau (une valeur). On appelle **traitement**, un ensemble contenant une modalité pour chacun des facteurs, définissant ainsi une expérience élémentaire. Les essais élémentaires pourront éventuellement être réalisés plusieurs fois (*répétitions*) pour améliorer la précision de l'information recherchée.

L'ensemble ordonné des traitements de tous les essais élémentaires (et leurs répétitions) permettant de trouver au moins un modèle constitue le plan d'expériences⁽²⁵⁾, qui se traduit par une formule mathématique

L'objectif général des plans d'expériences (abréviation PE) peut être défini de la façon suivante :

- **Minimiser le coût d'obtention d'une information = faire le minimum d'essais et obtenir le maximum de précision sur les résultats visés.**

I.5.1.3. Méthodologie pour l'élaboration d'un plan d'expériences⁽²⁵⁾

La démarche suivie pour l'élaboration d'un plan d'expérience regroupe six étapes pour arriver au résultat final :

1. Définition des objectifs et d'une enveloppe des moyens ; Que faire, pourquoi ? par qui, quand, comment, où ?
2. Une définition plus technique des problèmes et des moyens :
 - choisir les facteurs à étudier, leurs domaines d'amplitude, le domaine global : définir les contraintes, croiser tous les facteurs entre eux dans leurs domaines appropriés, définir le nombre de niveaux de chaque facteur.
 - Faire le tour des facteurs annexes (facteurs bruits, effets blocs, facteur temps)
 - Choisir au moins un type de modèle (les modèles multilinéaires, les modèles définis à priori par des connaissances scientifiques, les modèles qui mélangent les aspects scientifiques et les aspects empiriques).
3. La construction du plan : construire un ou plusieurs plans peut aider à clarifier les objectifs :
 - Réaliser un plan de type exploratoire permettant d'étudier un grand nombre de facteurs, dans le but de réduire leur nombre dans un plan définitif mieux ciblé et beaucoup plus précis.
 - Réaliser des plans partiels préliminaires dans le but d'acquérir une connaissance au moins partielle de l'effet de certains facteurs : le domaine utile.
 - Définir le nombre de répétitions nécessaires. Souvent une seule réalisation suffit lorsque le plan est assez gros.

4. La réalisation des essais
 - On peut répéter une ligne de plan d'expériences pour évaluer la variance expérimentale, ou répéter tout le plan s'il est de petite taille.
5. Analyse des résultats et interprétation : analyse de(s) modèle(s)
 - Calculer les coefficients des modèles.
 - Procéder à l'analyse de la variance des modèles, retenir les *effets significatifs*.
 - Choisir le meilleur modèle.
 - Calculer les réponses théoriques du plan et leur intervalle de confiance.
6. Validation des résultats
 - Vérifier que l'objectif est atteint ; statuer sur les anomalies ; s'il ya lieu faire des essais complémentaires.
 - Il est souvent recommandé de prévoir au moins un *essai de vérification*, situé dans l'ensemble déjà réalisé, avec un nombre suffisant de répétitions.

I.5.1.3. Quelques risques d'échec de la réalisation du PE⁽²⁵⁾

1. Au début l'objectif est souvent mal défini, ce qui peut surprendre. Le fait de proposer plusieurs plans possibles permet souvent de mieux situer l'enveloppe des possibilités et de préciser l'objectif.
2. Le choix d'un nombre élevé de facteurs peut conduire à des plans difficiles à maîtriser, risquant de ne pas aboutir. une des solutions est une recherche séquentielle par une suite de plans plus petits (diviser le problème, utiliser les résultats des étapes précédentes).
3. L'échec peut n'être qu'apparent et révéler une mauvaise compréhension du problème et des phénomènes, ce qui peut être la base d'un progrès décisif à réaliser aussi bien dans la connaissance que dans la maîtrise de l'expérimentation. Un plan en apparence très réussi peut être moins intéressant qu'un plan a révélé des manques importants.

I.5.2. Les notions de base des plans d'expériences⁽²⁷⁾

Pour simplifier la présentation on considère essentiellement des plans d'expériences fournissant une seule réponse quantitative (rendement). S'il y a plusieurs réponses on peut considérer chaque réponse séparément. Les réponses peuvent également être qualitatives.

I.5.2.1. Variables

Pour la retranscription mathématique du problème physique initial, on fait correspondre des variables mathématiques à des grandeurs physiques (électriques, mécaniques, thermiques, ...) supposées intervenir dans le problème.

I.5.2.2. Réponses

Ce sont les grandeurs étudiées ou grandeurs de sortie. Dans le cadre des processus d'optimisation, la grandeur étudiée dont on recherche les meilleures valeurs est généralement appelée fonction objectif ou fonction réponse.

On définit également les fonctions de contrainte qui définissent les expériences non réalisables.

Les fonctions objectives et de contrainte peuvent être une réponse particulière ou une combinaison de plusieurs réponses du système étudié.

I.5.2.3. Facteurs

Les facteurs sont les grandeurs supposées influencer sur les variations des réponses. Parmi un ensemble de facteurs donné par l'expérimentateur, tous ne sont pas obligatoirement réellement « influents » sur les variations de la réponse. C'est la technique du screening qui permettra de déterminer lesquels le sont véritablement.

1. Facteurs contrôlés

Ils sont ceux dont les valeurs doivent être bien maîtrisées au moins au début des essais et parfois pendant tout leur déroulement pour que les résultats aient un sens. Parmi les variables contrôlées certaines sont explicatives et peuvent intervenir explicitement dans la constitution d'un modèle. Ces facteurs peuvent être de type qualitatif ou encore discret (nature d'un additif dans une réaction, le type de procédure dans une fabrication, couleur,...) ou quantitatif appelé aussi continu (le taux d'additif, l'intensité du courant, concentration,...), dans ce facteur le choix du nombre de niveaux (de variantes) de chacun est obligatoire, avec un plus petit nombre possible de niveaux espacés au maximum.

2. Facteurs non contrôlés

Ce sont des facteurs parasites qui perturbent toute activité expérimentale, nombre d'entre eux resteront inconnus. Il arrive que ces facteurs aient une origine bien connue mais que l'on ne peut pas les éliminer, on constate :

- *Le facteur blocs (blocage)* se produit lorsqu'on utilise des échantillons d'essais réputés identiques, de diverse origines connues (divers lots de fabrication, fournisseurs,

machines,...), et qui de fait présentent une différence systématique dont on ne connaît pas toujours la cause ou à laquelle on ne peut remédier.

- *Le facteur temps* entraîne souvent une dérive systématique (la température de la salle d'essai varie pendant la journée, la qualité des produits utilisés varie au cours du temps) ⁽²⁵⁾.

Il existe d'autres facteurs, comme les facteurs ordonnables discret qu'on peut les mettre en ordre (grand, petit, moyen), les facteurs booléens discret qui peuvent prendre que deux valeurs (ouvert ou fermé, blanc ou noir).

I.5.2.4. Domaine d'un facteur (limites)

Les facteurs sont pleinement caractérisés par les valeurs suivantes :

- borne inférieure : limite basse (ou niveau bas) des valeurs que le facteur peut prendre ;
- borne supérieure : limite haute (ou niveau haut) des valeurs que le facteur peut prendre ;

I.5.2.5. 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 gris de la figure I-7)⁽²⁸⁾.

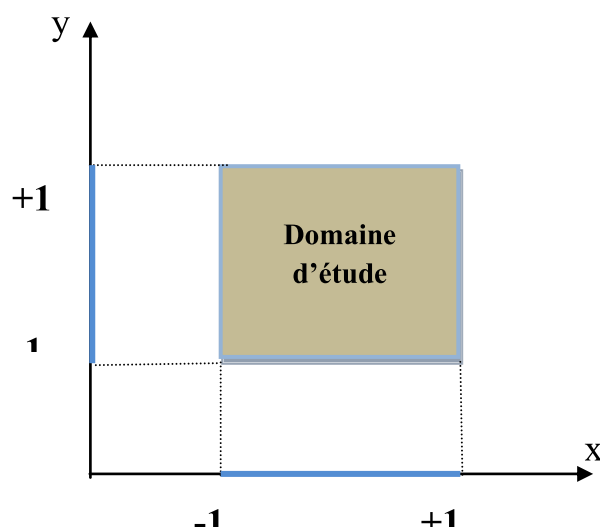


Figure I-7. Réunion des domaines des différents facteurs

I.5.2.6. Niveaux codés des facteurs⁽²⁹⁾

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 original 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 l'on ajoute (a) : $X = b \times (\text{valeur codée}) + a$.

I.5.2.7. Variables centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes :

- On déplace l'origine des mesures.
- On change l'unité de mesure.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (v.c.r) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. On utilise également le terme de variables codées ou d'unités codées.

Le passage des variables d'origine A aux variables codées x , et inversement, est donné par la formule suivante (A_0 est la valeur centrale en unités courantes) :

$$x = \frac{A - A_0}{Pas} \quad (I-1)$$

L'intérêt des unités codées est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité.

L'utilisation des v.c.r est très répandue dans les logiciels de plans d'expériences et certaines opérations comme la recherche des meilleurs points d'expériences par le critère de D-optimalité ne sont réalisables qu'avec ces variables.

Les variables codées résultent du rapport de deux grandeurs de même unité physique, elles sont donc sans dimension. La disparition des unités naturelles associée au fait que tous les facteurs ont le même domaine de variation (deux unités codées) permet la comparaison directe des effets des facteurs entre eux.

I.5.2.8. Matrices expérimentale

Matrice d'expérience est un tableau de n lignes et k colonnes, regroupant les conditions expérimentales d'un plan d'expériences. n et k correspondent respectivement au nombre d'expériences et au nombre des variables codées.

I.5.2.9. Notion de l'effet significatif

L'effet d'une variable explicative sur la réponse y s'obtient en comparant les deux résultats de mesure y_1 et y_2 de réponse, mesurée lorsque la variable explicative passe d'un niveau (-1) à un niveau (+1). Si l'écart entre y_1 et y_2 est important on dit que le facteur est influent ou significatif.

Cet effet est utilisé dans le sens limité 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⁽³⁰⁾.

I.5.2.10. Effets principaux

L'effet principal d'un facteur A à 2 niveaux est une combinaison linéaire de l'ensemble des résultats expérimentaux (en considérant les moyennes sur les répétitions) dont les coefficients valent +1 lorsque A est situé à son niveau supérieur et -1 lorsque le niveau de A est au niveau inférieur⁽²⁵⁾. Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important.

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

L'effet principal d'un facteur A à n_1 niveaux est défini par le vecteur à n_1 composantes :

$$\hat{y}_{i\dots} = y_{i\dots} - \bar{y} \quad \text{avec } i=1,2,\dots,n_1 \quad (I-2)$$

Où \bar{y} désigne la moyenne générale des résultats,

$y_{i\dots}$ La moyenne des réponses lorsque le facteur A est fixé au niveau i .

L'effet principal d'un facteur B

$$\hat{y}_{j\dots} = y_{j\dots} - \bar{y} \quad \text{avec } j=1,2,\dots,n_2 \quad (\text{I-3})$$

$y_{j\dots}$... La moyenne des réponses lorsque le facteur B est fixé au niveau j⁽²⁵⁾.

I.5.2.11. Interactions entre les facteurs

Par définition l'interaction entre la modalité i d'un facteur A et la modalité j d'un facteur B est égale à la différence entre le résultat moyen obtenu pour ce couple de modalités (moyenne sur les répétitions et moyenne sur tous les autres facteurs) et la somme des effets principaux correspondant à chacun des facteurs⁽²⁵⁾.

En utilisant les définitions primitives (1) des effets principaux on obtient ainsi :

$$x_{ij} = (y_{ij\dots} - \bar{y}) - (y_{i\dots} - \bar{y}) - (y_{j\dots} - \bar{y}) \quad (\text{I-4})$$

$$x_{ij} = (y_{ij\dots} - y_{i\dots} - y_{j\dots} + \bar{y}) \quad (\text{I-5})$$

Il ya un relation de dépendance sur chaque ligne et chaque colonne du tableau des interactions.

I.5.2.12. 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 (**Random error**) et l'erreur de manque d'ajustement (**Lack of Fit Error**). L'erreur aléatoire, appelée aussi erreur expérimentale, est une erreur due à la variation naturelle dans un processus, qui est attachée aux résultats des observations et intervient de façon additive, ou de façon multiplicative par rapport à l'une des variables. L'erreur de manque d'ajustement est une erreur qui se produit lorsque l'analyse néglige un ou plusieurs termes importants ou des facteurs du modèle mathématique⁽³¹⁾.

I.5.2.13. Répétition

La répétition est le fait d'établir le même traitement de combinaison plus d'une fois. La répétition permet d'estimer l'erreur aléatoire indépendante de l'erreur de manque d'ajustement⁽³¹⁾.

I.5.2.14. 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⁽³⁰⁾.

I.5.2.15. Notion de surface de réponse⁽³²⁾

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure I-8).

Le nombre et d'emplacements des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

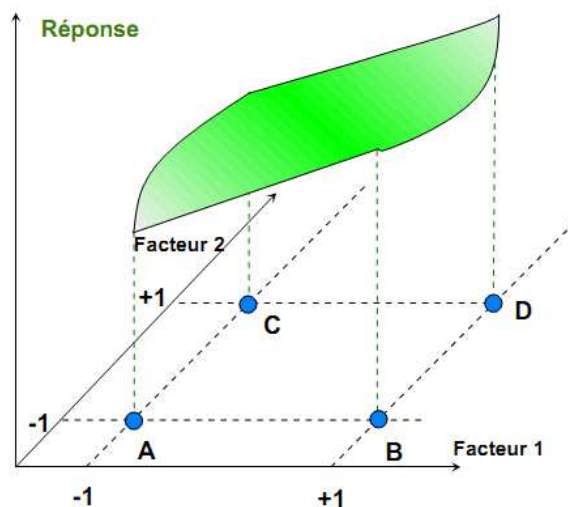


Figure I-8. Surface de réponse

Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse (figure I-8). Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

I.5.2.16. Notion de modélisation mathématique⁽³²⁾

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (I-6)$$

Où

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- xi représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a₀, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences. Le modèle utilisé pour l'expérimentateur s'écrit :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e \quad (I-7)$$

Avec e est la réunion de l'écart du manque d'ajustement (entre le modèle a priori et le modèle réel qui régit le phénomène étudié) et l'erreur expérimentale (dispersion des résultats).

I.5.3. Analyse ANOVA⁽²⁵⁾

L'analyse de la variance est appelée « Analysis of Variance » dans la littérature anglo-saxonne ; son appellation est couramment abrégée en ANOVA.

« D'une façon générale, en matière de régression, le principe de l'analyse de la variance est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de régression ou au modèle utilisé, et une composante résiduelle, la première devant être testée par rapport à la deuxième. »⁽³³⁾.

Les composantes factorielle et résiduelle seront mathématiquement représentées par des carrés moyens, c'est-à-dire des variances.

En définitive, l'intérêt de l'analyse de variance est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée.

I.5.3.1. Carrés moyens des facteurs et des interactions⁽²⁷⁾

La variance des facteurs s'obtient en calculant la somme des carrés des écarts (SeqSS_f) que l'on divise par le nombre de degrés de liberté (DF) associé au facteur f considéré.

Le nombre de degrés de liberté DF associé à un facteur f est le nombre de niveaux (de valeurs distinctes) qu'il prend lors de la réalisation du plan, minoré de 1. On a donc dans tous les cas :

$$ddl_i = Nn_i - 1 \quad (I-8)$$

La somme des carrés des écarts associée au facteur f vaut :

$$SeqSS_f = \gamma_f \cdot \sum_{i=1}^{Nn_f} (E_{f/f=i})^2 = \gamma_f \cdot \sum_{i=1}^{Nn_f} ((\bar{y}_i) - (\bar{y}))^2 \quad (I-9)$$

Avec :

- $\bar{y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N y_i$ la moyenne des réponses ;
- $\gamma_f = \frac{N}{Nn_f}$ le nombre d'expériences pour lesquelles le facteur f prend un de ses Nn_f niveaux
- \bar{y}_i la moyenne des réponses observées pour les expériences où le facteur f prend son $i^{\text{ème}}$ niveau.

Pour les interactions mettant en jeu les facteurs f et g , la somme des carrés des écarts vaut :

$$SeqSS_{fg} = \delta_{fg} \cdot \sum_{i=1}^{Nn_f} \sum_{j=1}^{Nn_g} ((\bar{y}_{ij}) - (\bar{y}_i) - (\bar{y}_j) - (\bar{y}))^2 \quad (I-10)$$

Avec :

- $\delta_{fg} = \frac{N}{Nn_f \cdot Nn_g}$ le nombre d'expériences pour lesquelles le facteur f prend un de ses Nn_f niveaux et lorsque le facteur g adopte un de ses Nn_g niveaux ;
- y la moyenne des réponses observées pour les expériences où le facteur f prend son $i^{\text{ème}}$ niveau, et où le facteur g prend son $j^{\text{ème}}$ niveau ;

Le calcul des degrés de liberté d'une interaction est le produit des DF des facteurs mis en jeu dans cette interaction. (I-6)

On déduit alors la valeur des carrés moyens, associés au facteur ou à l'interaction considéré(e) x , comme étant :

$$MS_x = \frac{SeqSS_x}{DF_x} \quad (I-11)$$

Pour 2 facteurs, on peut écrire la décomposition suivante :

$$y_i - \bar{y} = ((\bar{y}_i) - \bar{y}) + (\bar{y}_j - \bar{y}) + (y_i - \bar{y}_i - \bar{y}_j + \bar{y}) \quad (I-12)$$

On réalise alors une somme sur i et j , des 2 côtés de l'égalité mis préalablement au carré. La somme se fait ainsi sur les niveaux de tous les facteurs.

On aboutit alors à l'équation de variance, démontrant l'additivité des sommes des carrés des écarts :

$$SeqSS_t = \sum_{i=1}^{N_{mf}} \sum_{j=1}^{N_{mf}} (y_j - \bar{y})^2 = \sum SeqSS_x \quad (I-13)$$

- $SeqSS_t$: La somme des carrés des écarts totale ;
- $SeqSS_x$: (x désignant un facteur ou une interaction) la somme des carrés factorielle.

Enfin, notons la relation donnant entre autre la valeur de DF_t : le nombre de degrés de liberté total :

$$DF_t = \sum_{\text{facteurs}} DF_i + \sum_{\text{interactions}} DF_i \quad (I-14)$$

I.5.3.2. Variance résiduelle⁽²⁷⁾

Lorsqu'il existe une erreur expérimentale non nulle, l'équation de variance fait apparaître un nouveau terme appelé communément variance résiduelle ($SeqSS_r$) :

$$SeqSS_t = \sum SeqSS_x + SeqSS_r \quad (I-15)$$

La détermination de $SeqSS_r$ est nécessaire puisqu'elle intervient dans les tests composant l'analyse de variance. En effet, c'est à cette variance résiduelle que les $SeqSS_x$ sont comparées afin de déterminer les caractères significatifs des facteurs et des interactions x .

La variance résiduelle est un point de comparaison. Elle doit traduire une variation des valeurs de réponse, dont l'amplitude est arbitrairement considérée comme faible. Tout facteur influent doit donc posséder des caractéristiques fortement différenciées de celles de cette composante.

I.5.3.3. Test de Fisher-Snedecor⁽²⁷⁾

Le test de Fisher-Snedecor permet de comparer 2 variances, par utilisation de la loi statistique dite de Fisher (ou loi F). Celle-ci travaille sur un quotient de variances et prend en compte le nombre de degrés de liberté de chacune d'elles. Les variances concernées doivent être celles de variables aléatoires à distribution normale et à variances constantes.

On calcule alors le ratio suivant, pour le facteur considéré :

$$F_{obs} = \frac{MS_x}{MS_r} \quad (I-16)$$

La variance associée au facteur ou à l'interaction étudié(e) (MS_x) peut être considérée comme égale à la variance résiduelle (MS_r) si le rapport F_{obs} est faible, i.e. inférieur à une valeur seuil statistique. On définit ainsi l'hypothèse statistique H_0 , selon laquelle l'affirmation précédente est vraie. Si c'est le cas, F_{obs} est alors une valeur observée d'une variable F de Fisher-Snedecor, à DF_f et DF_r degrés de liberté. L'hypothèse H_0 doit être rejetée au niveau α , lorsque : $P(F \geq F_{obs}) \leq \alpha$

I.5.3.4. Probabilité $P^{(27)}$

Les valeurs de p sont souvent utilisées dans les tests d'hypothèses où on rejette ou on ne peut pas rejeter une hypothèse nulle. Cette valeur de p représente la probabilité de commettre une erreur de type 1, c'est-à-dire de rejeter l'hypothèse nulle alors qu'elle est exacte. Plus la valeur de p est petite, plus la probabilité de faire une erreur est faible en rejetant l'hypothèse nulle. La valeur limite souvent utilisée est 0,05, ce qui consiste à rejeter l'hypothèse nulle quand p est inférieur à 0,05.

A titre d'exemple, on suppose qu'on effectue un test pour vérifier l'hypothèse nulle que μ est égal à 5, contre l'hypothèse alternative qu'il n'est pas égal à 5, on rejettera l'hypothèse nulle que μ est égal à 5 si le test produit une valeur de p très petite (inférieur à 0,05 par exemple).

I.5.3.5. Rejet de facteurs⁽²⁷⁾

L'analyse de la variance évalue la probabilité que les variances des termes à évaluer soient significativement différentes de la variance résiduelle. Ces résultats permettent donc de déterminer les facteurs et les interactions dont les probabilités sont inférieures à un niveau fixé arbitrairement. Selon ce niveau de signification, ces termes peuvent être rejetés, c'est-à-dire supprimés de l'étude.

Cette opération est importante, car en diminuant le nombre de dimensions du problème, elle autorise et favorise l'utilisation de démarches coûteuses et généralement dépendantes du nombre de facteurs : il s'agit principalement de l'analyse de RSM et des optimisations par plans d'expériences.

I.5.3.6. Tableau d'analyse de la variance

Il est courant d'utiliser un tableau réunissant les résultats des calculs précédents.

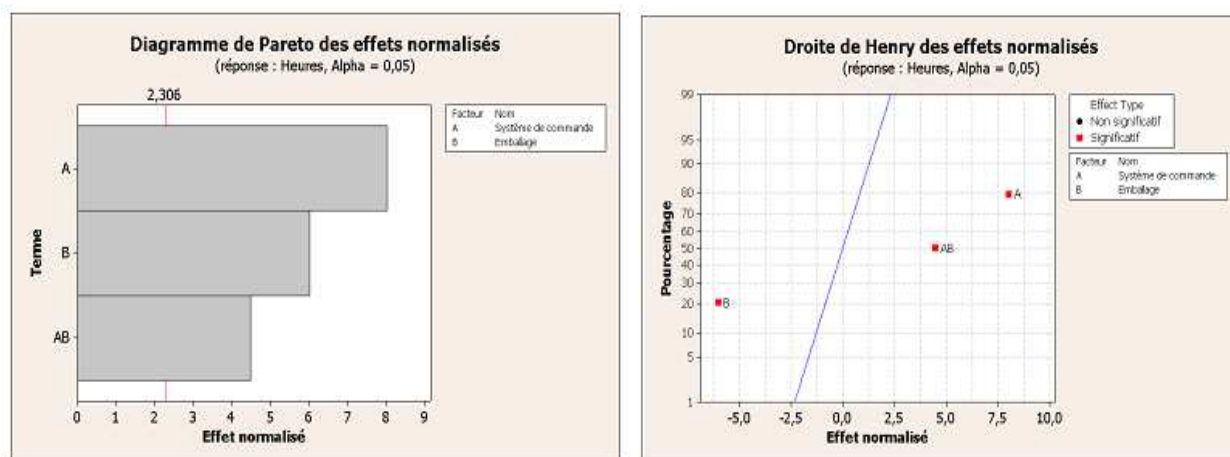
Il peut prendre la forme suivante :

Tableau I-3. Analyse de variance de screening

Sources de variation	ddl	Somme des carrés des écarts	Carrés moyens	F_{obs}	Probabilité P	Source influente ?
facteur l	ddl_l	SCE_l	$CM_l = SCE_l / ddl_l$	CM_l / CM_r	$P(F \geq F_{obs})$	$P < \alpha ?$
...		
facteur f	ddl_f	SCE_f	$CM_f = SCE_f / ddl_f$	CM_f / CM_r		
...		
facteur k	ddl_k	SCE_k	$CM_k = SCE_k / ddl_k$	CM_k / CM_r		
interaction fg	ddl_{fg}	SCE_{fg}	$CM_{fg} = SCE_{fg} / ddl_{fg}$	CM_{fg} / CM_r		
...		
Variation résiduelle	ddl_r	SCE_r	$CM_r = SCE_r / ddl_r$			
Totaux	ddl_t	SCE_t				

I.5.3.7. Diagrammes des effets ⁽³⁴⁾

La droite de Henry et le diagramme de Pareto des effets normalisés ont pour but d'évaluer les effets qui influencent la réponse. Dans le diagramme Henry, les termes significatifs sont identifiés par un carré. Les termes Système (A), Emballage (B) et Système de (A et B) sont significatifs.



Dans ce diagramme Pareto, tous les effets allant au-delà de la ligne de référence sont significatifs pour un niveau par défaut de 0,05. Les termes Système (A), (B) et Système de (A et B) sont tous significatifs.

I.5.3.8. Diagrammes des effets principaux et leurs interactions

Un diagramme des interactions montre l'impact exercé par la variation des valeurs d'un facteur sur un autre facteur. Il est très important d'évaluer les interactions, car elles peuvent amplifier ou diminuer les effets principaux.

- **Diagramme des effets principaux** ⁽³⁵⁾

Un effet principal se produit en cas de modification de la réponse des moyennes de niveaux d'un facteur. Dans les diagrammes ci-dessous, graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important.

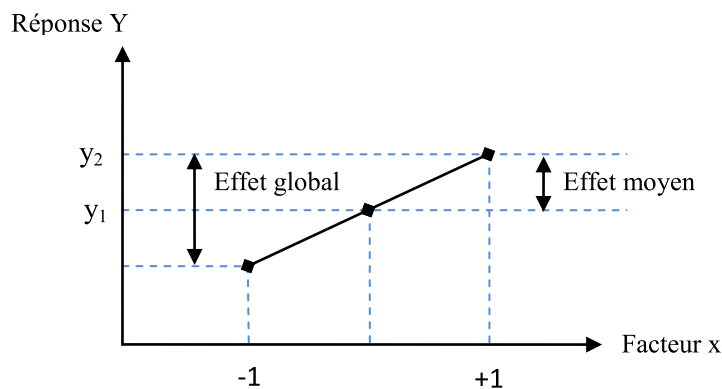


Figure I-10. Diagramme des effets principaux ⁽³⁵⁾

- **Diagramme des interactions** ⁽³⁵⁾

Un diagramme d'interaction montre l'impact exercé par la variation des valeurs d'un facteur sur un autre facteur. 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. Dans les diagrammes ci-dessous, l'interaction entre le facteur A et le facteur B augmente de gauche à droite ou elle est très forte.

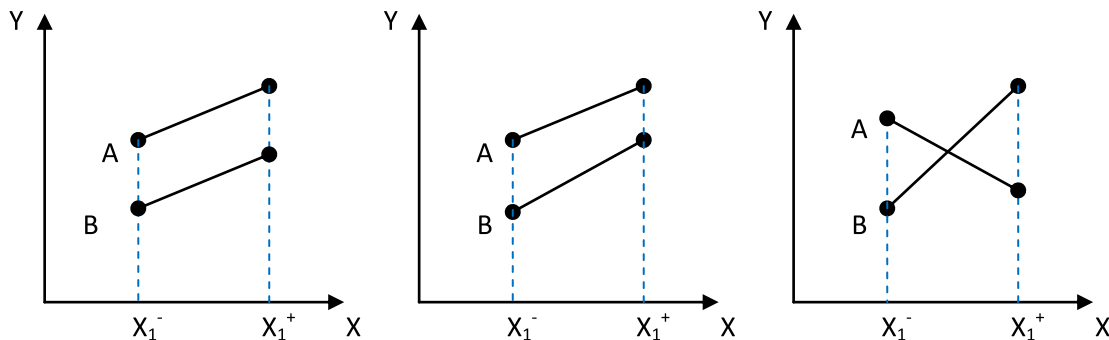


Figure I-11. Diagramme des interactions ⁽³⁵⁾

I.5.3.9. D'autres diagrammes et graphes ⁽³⁴⁾

- *Droite de Henry* : diagramme destiné à repérer la non-normalité. Une ligne à peu près droite signifie que les valeurs résiduelles sont réparties normalement.
- *Histogramme des valeurs résiduelles* : diagramme destiné à repérer les pics multiples, les valeurs aberrantes et la non-normalité. L'histogramme doit être sensiblement symétrique et suivre une courbe en forme de cloche.
- *Valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées* : diagramme permettant de repérer la variance non constante, les termes d'ordre supérieur manquants et les valeurs aberrantes. Les valeurs résiduelles doivent être réparties de manière aléatoire autour de zéro.
- *Valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées* : diagramme permettant de repérer la dépendance chronologique des valeurs résiduelles. Les valeurs résiduelles ne doivent pas présenter de structure bien définie ⁽³⁴⁾.

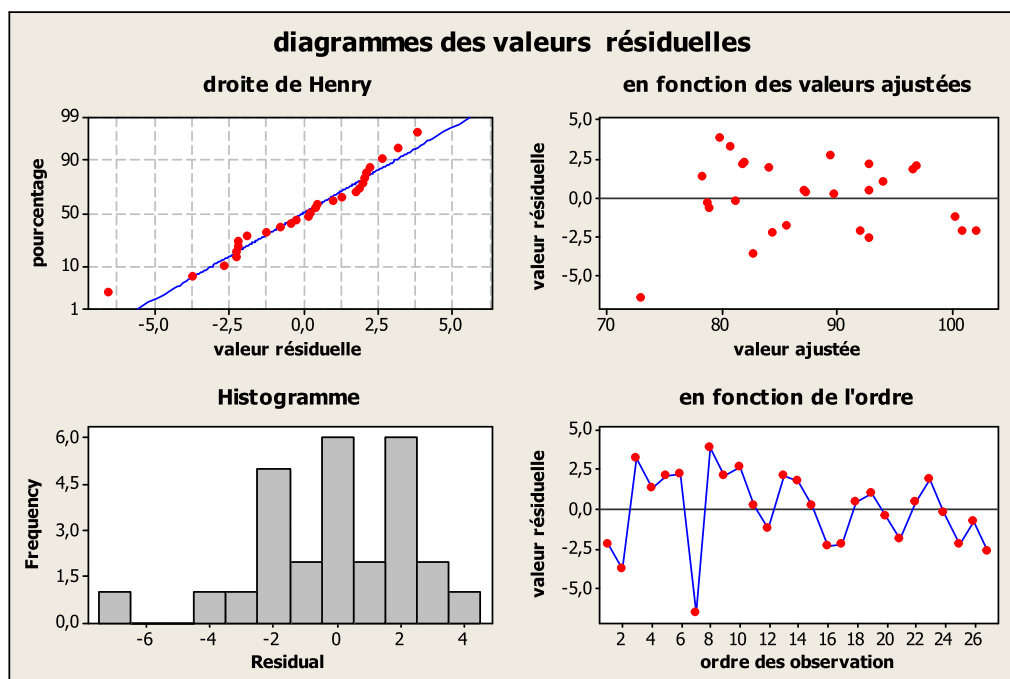


Figure I-12. Diagramme des valeurs résiduelles

- *Courbes d'iso-réponses* :

Après la détermination du modèle et la vérification de sa validité, les courbes d'iso-réponses peuvent être tracées à l'intérieur du domaine expérimental. Ces courbes représentent des plans pour surfaces de réponse c'est à dire la représentation graphique des résultats (modèle estimé) pour pouvoir en tirer des optimums.

I.5.3.9. Optimisation

L'optimisation consiste à trouver des conditions expérimentales correspondant à un extremum de la réponse étudiée.

I.5.3.10. La méthode suivie dans notre travail ⁽²⁷⁾

Les deux principales utilisations possibles de la Méthode des Plans d'Expériences (MPE) sont:

- La technique du screening

Parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, cet outil permet de déterminer ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche pourquoi la réponse varie (en fonction de quels facteurs).

- La méthodologie des surfaces de réponse

Les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs précédemment jugés influents. Cette étude est davantage quantitative, le but étant de déterminer comment la réponse varie.

I.5.4. Types des plans d'expériences :

On peut diviser les plans sur deux catégories importantes : les plans du screening, ils permettent de déterminer, parmi un ensemble initial de facteurs, les éléments influents. Il s'agit donc d'un procédé de sélection ou de criblage (acception du mot anglo-saxon screening) ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾, parmi les plans les plus fréquents sont :

1. **Les plans factoriels complets** : lorsque plusieurs facteurs interviennent, l'application du principe statistique d'orthogonalité conduit à répéter l'opération précédente pour chacune des variables, lorsque les autres sont fixées successivement à leurs 2 valeurs possibles. Pour k facteurs, cela représente 2^k expériences à réaliser. Le principal inconvénient d'une telle méthode réside dans le nombre d'expériences nécessaires, vite dissuasif lorsque k devient important. Cependant, son grand avantage est qu'aucun facteur n'introduit de biais dans le calcul des effets des autres.
2. **Les plans factoriels fractionnaires** : ces plans permettent d'introduire la notion de confusion d'effets. Cette technique permet de réduire substantiellement le nombre de points par plan. Cependant, cette économie se paye : chaque effet calculé par ce type de plan est en réalité une somme d'effets simples (ceux déduits d'un plan factoriel complet).

Ce désagrément peut être acceptable si l'on s'assure qu'il n'existe qu'un seul effet significatif dans chaque somme.

3. **Les plans de Taguchi** : les plans de Taguchi ont été développés dans une optique d'utilisation industrielle ; ce sont en fait des plans factoriels fractionnaires, prenant en compte certaines interactions jugées importantes et en abandonnant d'autres.
4. **Les plans de Plackett-Burman** : les plans de Plackett-Burman sont une application particulière des matrices d'Hadamard ⁽²⁷⁾.

Les plans pour surface de réponse, La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. On notera l'utilisation courante du sigle d'origine anglo-saxonne RSM, mis pour « Response Surface Methodology ». Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative.

Il existe deux principaux types de plans de surface de réponse :

1. **Plans composites centrés** ⁽³⁸⁾

Les plans composites centrés peuvent ajuster un modèle quadratique complet. Ils sont souvent utilisés lorsque le plan demande une expérimentation séquentielle, car ces plans peuvent intégrer des informations provenant d'une expérience factorielle correctement planifiée.

2. **Plans de Box-Behnken** ⁽³⁸⁾

Comme les plans de Box-Behnken comportent moins de points, leur coût est moindre que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs. Ils peuvent estimer efficacement les coefficients de premier et second ordre ; toutefois, ils ne peuvent pas inclure d'essais provenant d'un plan factoriel. Les plans de Box-Behnken comptent toujours 3 niveaux par facteur, contrairement aux plans composites centrés, qui peuvent en compter jusqu'à 5. De même, au contraire des plans composites centrés, les plans de Box-Behnken n'incluent jamais des essais dans lesquels l'ensemble des facteurs ont une valeur extrême, comme l'ensemble des valeurs faibles.

D'autres plans d'expériences les plus connus ⁽²⁶⁾

- Plan de Koshal
- Plan en étoile
- Plan de Doehlert
- Plan D-optimaux
- Plan de mélange

I.5.5. Les plans Plackett-Burman ⁽²⁶⁾

R.L. Plackett et J.P. Burman ont publié leur étude en 1946 dans *Biometrika*. Ils expliquent comment construire des plans permettant d'étudier un grand nombre de facteurs en peu d'essais. Ils attribuent deux niveaux à chaque facteur et supposent que toutes les interactions entre facteurs sont négligeables devant les effets principaux. Les plans se présentent sous forme de matrices carrées orthogonales contenant uniquement des +1 et des -1. Ce sont des matrices d'Hadamard. Ils indiquent toutes les matrices (N, N) à partir de N=8 et jusqu'à N=100 qu'il est possible de construire.

la méthode de construction des plans de Plackett-Burman a été bien détaillée dans le livre : *étude comparatives des plans d'expériences* ⁽²⁶⁾.

Après la construction de la matrice, nous retrouvons un plan 2^3 (indiqué dans le tableau) et comme Plackett et Burman n'envisagent pas d'interaction, il s'agit d'un plan factoriel fractionnaire saturé 2^{7-4} où les quatre facteurs supplémentaires sont confondus avec les quatre interactions. On peut écrire :

Un Plackett et Burman N=8 est un plan factoriel fractionnaire saturé 2^{7-4}

Pour les autres valeurs de N, la situation n'est pas toujours la même car Plackett et Burman donnent toutes les matrices d'Hadamard :

N=8 N=12 N=16 N=20

N=24 N=28 N=32 N=36

Qui nous les savons sont d'ordre multiple de quatre. Parmi toutes ces matrices, seules les matrices 2^n sont utilisées pour les plans factoriels complets et les factoriels fractionnaires.

Les plans de Plackett et Burman utilisent comme modèle mathématique des polynômes du premier degré sans interaction.

$$y = a^0 + a^1 x^1 + a^2 x^2 + a^3 x^3 + \dots + a^n x^n \quad (I-17)$$

Il y a pourtant un plan intéressant dans les plans de Plackett et Burman c'est celui à douze essais, matrice d'Hadamard (12, 12) qui permet d'étudier onze facteurs en douze essais. Ce plan correspond à un plan 2^{11-7} mais ne réclame que douze essais contre seize pour le plan fractionnaire. Il est peut être utile si l'économie de quatre expériences fait gagner beaucoup

d'argent. La difficulté réside dans l'interprétation car les confusions entre effets principaux et interactions n'est pas simple.

I.5.6. Les plans de Box- Behnken ⁽³⁹⁾

On constate qu'outre le point central de coordonnées $(0, 0, 0)$, le dispositif de Box et Behnken est constitué dans ce cas de 12 points, qui se situent au milieu des 12 arêtes du cube délimitant le domaine expérimental. On peut aussi remarquer que ces 12 points forment en fait trois ensembles factoriels 2^2 , relatifs aux trois couples de facteurs, chaque fois au niveau intermédiaire du facteur qui n'intervient pas dans l'ensemble factoriel 2^2 considéré. Il s'agit des groupes de points suivants, respectivement pour x_1 et x_2 , pour x_1 et x_3 , et pour x_2 et x_3 :

$$\begin{aligned} &(-1, -1, 0), (-1, +1, 0), (+1, -1, 0), (+1, +1, 0), \\ &(-1, 0, -1), (-1, 0, +1), (+1, 0, -1), (+1, 0, +1), \\ &\text{et } (0, -1, -1), (0, -1, +1), (0, +1, -1), (0, +1, +1). \end{aligned}$$

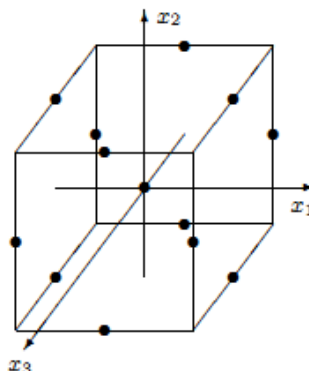


Figure I-13.. Représentation graphique des points expérimentaux du plan de Box et Behnken à trois facteurs

Tous les points extérieurs se trouvent ici à une même distance racine de 2 du point central et constituent un polyèdre à 14 faces (huit faces triangulaires et six faces carrées), parfois appelé cuboctaèdre. En outre, comme dans le cas des plans composites, le point central est en général l'objet de plusieurs répétitions.

Ce type de plan peut être généralisé à un nombre quelconque de facteurs. Pour quatre facteurs par exemple, il s'agit de 25 points expérimentaux dont les coordonnées sont toutes, en dehors du point central, constituées de deux valeurs nulles et deux valeurs égales -1 ou $+1$:

$$(-1, -1, 0, 0), (-1, +1, 0, 0), (+1, -1, 0, 0), (+1, +1, 0, 0), \dots$$

I.5.7. Les logiciels des plans d'expériences

Quelques logiciels des plans d'expériences attribués avec leurs sites web sur internet (suite à une étude du marché effectuée en France) sont regroupés dans le tableau (1-4).

Tableau I-4. Logiciels de plan d'expériences ⁽⁴⁰⁾

logiciels de plan d'expériences	Éditeurs	Sites d'internet
JUMP	SAS Institute	http://www.jmp.com Frank.Baudet@fra.sas.com
Corico	Coryent Conseil	renseignement@coryent.com http://www.coryent.com
Design-Expert Design-Ease	Integral Software	http://www.intesoft.com/produits/index.html
Design Xplorer	Ansys	laurent.arduin@ansys.com www.ansys.com
DOE++	Reliasoft	http://www.reliasoft.fr/software/doe.htm Info@StatXpert.ne
Kit Tag	Ph. Alexis	http://plan-experiences-alexis.com/ philippe@plan-experiences-alexis.com
Minitab	Minitab	http://www.minitab.fr bienvenue@minitab.fr
MODDE	Sigma Plus	http://www.sigmaplus.fr ccharles@sigmaplus.fr
Nemrodw	LPRAI	http://www.nemrodw.com lprai@nemrodw.com
SAS / QC	SAS Institute	http://www.sas.com/France afid.ghaz@fra.sas.com
Statistica Plan d'Expériences	Statsoft	http://www.statsoft.com
tatgraphics Plus	Sigma Plus	http://www.sigmaplus.fr ccharles@sigmaplus.fr

Références

1. **Guineau, B.** *Pigment et colorants de l'antiquité et du moyen age, teinture, peinture, enluminure, études historiques et physico-chimiques*. Paris : colloque international du CNRS, Département des science de l'homme et de la société, Département de la chimie, Centre national de la recherche scientifique, 1990. p. 375.
2. **Donzé, J J.** *Colorants textiles, Chimie organique, Technique de l'ingénieur*. 10 janvier 1988. Vol. K 350 volume 1.
3. **Zawlotzki Guivacrch, E.** *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électro-chimique d'oxidation avancée "Electro-Fenton", application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat. s.l. : Université de Marie-la-Vallée, septembre 2004.
4. **Fues, D.** *Colorants, encyclopidia Universalis*. France : s.n., 2004.
5. **Satake, M Y.** *Chemidtry Of Colour, Cationie and related dyes, Discovery publishing House*. 1e édition . INDIA : s.n., 1995.
6. **De Reguardati, S et Barthe, W.** *La garance des teinturiers, Les colorants organiques utilisés en teinturerie, aspects physico-chimiques*. 2012.
7. **Needles, H L.** *Textile fibers, dyes, finishes, and processes; Noyes publications*. New Jersey USA : s.n., 1986. pp. 165-169.
8. **Rossi, A, et al.** *Textile wastewater reuse in northern Italy*. Milan, Italy : s.n., 1999.4.
9. **Chibel, Dominique.** *Traitement des eaux industrielles, Eloy Water*. 2012.
10. **Boeling, J C.** *Inventaire des traitements d'eaux résiduaires*. s.l. : Technique de l'ingénieur. Vol. J3.
11. **Wang S., Boyjoo Y., Chouieb A.** *removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud*. Water Research 39, 129-138, 2005
12. **Devullapalli, R et Jones, F.** *Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes*. s.l. : Journal of Hazardous Materials, 1999. pp. 157-170. Vol. B 70.
13. **Cotè, C.** *Extraction liquide-liquide, Présentation générale, Technique de l'ingénieur*. Vol. J2 760.
14. **Leybros, J.** *Extraction liquide liquide, Description des appareils, Technique de l'ingénieur*. Vol. J2 764.
15. **Li, N N.** *Separation of let us hydrocarbons with liquid membranes*. USA : s.n., 1968. pp. 410-795.
16. **Wright, J.B., et al.** *Field test of liquid emulsion membrane technique for copper recovery from mine solutions*. 1995. pp. 549-556. Vol. issues 4-5.

17. **Kargari, A, et al.** *Batch extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport.* 2004. pp. 237-247. Vol. Desalination 62.
18. **Brun, J P.** *Procédés de séparation par membranes, Transports techniques membranaires application.* s.l. : Masson, 1989.
19. **Brochette, P.** *Emulsification élaboration et étude des émissions, Technique de l'ingénieur.* Vol. J2 150
20. **Poux M, Canselier J-P.** *Procédés d'émulsification , Technique et appareillage, Technique de l'ingénieur.* Vol. J2 153.
21. **Chittour, C E.** *Physico-chimie des surfaces Tome 1, 2.* [éd.] OPU. ALGERIE : s.n., 2004.
22. **Larpent, C.** *Tensioactif, Technique de l'ingénieur.* Vol. K342.
23. **Coté, G.** *Extraction liquide-liquide, Bases physico-chimie des procédés, Technique de l'ingénieur.* Vol. J2 761.
24. **Poux, M.** *Procédé d'émulsification, Mécanisme de formation des émulsions, Technique de l'ingénieur.* Vol. J2 152.
25. **Linder, R.** *Les plans d'expériences; un outil indispensable à l'expérimentateur, presses des ponts.* 2005. p. 320.
26. **Goupy, J L.** *Etude comparative de divers plans d'expériences. Revue de statistique appliquée.* 1990. pp. 5-44. Vol. tome 38 n 4.
27. **Vivier, S.** *Stratège d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électroniques modélisés par éléments finis.* s.l. : université des sciences et Technologies de Lille, 2002. Vol. chapitre 1.
28. **Goupy, J.** *Plans d'expériences, Technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation.* 1998. p. 1.28. Vol. PE 230.
29. **Bouziane, L.** *Etude des effets des paramètres opératoires de l'élimination du cadmium et du zinc par la sciure de bois, Application du plan d'expérience "Plackett-Burman".* annaba : université de Badji Mokhtar,thèse de doctorat, 2008.
30. **Gareth A L, Didier M, Roger P, han-Tan-Luu.** *pharmaceutical design,* . s.l. : publier par informa Health Care, 1998.
31. **Degnelie, P.** *Laplanification des expériences ; choix des traitements et dispositif expérimental.* 2000. pp. 5-29. Vol. 141(1-2).
32. **Goupy, J.** *Les plans d'expériences,.* s.l. : Revue MODULAD numero 34, 2006.
33. **Droesbeke J J, Fine J et Saporta G.** *Plans d'expériences application à l'entreprise.* s.l. : ED.TECHNIP, 1997.

34. *Introduction à Minitab 16, analyse de données*. 2010. pp. 3-12. Vol. version 16.1.0.
35. **Myers, M et Montgomery, D.C.** *responce surface methodology; process and product optimization using designed experiments*. 2 e édition. s.l. : Wiley- VCH, 2002.
36. **Benoist D, Tourbier Y et Germain S.** *Plan d'expériences; construction et analyse* . s.l. : Ed Lavoisier -Tec and Doc, 1994.
37. **Schimmerling P, Sission J C et Zaidi A.** *Pratique des plans d'expériences* . s.l. : Ed Lavoisier - Tec and Doc, 1998.
38. **18, Assistance de minitab.** www.support-minitab.com .
39. **Dagnelie P.** *Principes d'expérimentation planification des expériences et analyse de leurs resultats*. 2012.
40. *Logiciels des plans d'expériences ; etude de marché* . france : s.n., 2011.

CHAPITRE II

EFFETS DES DILUANTS SUR LA STABILITÉ DES ÉMULSIONS E/H/E

II-1. INTRODUCTION

Les émulsions sont des dispersions d'un liquide dans un autre liquide, l'une des deux phases est aqueuse, c'est la phase d'accueil (réceptrice) acide ou basique notée (E), tandis que la phase organique non miscible contient le tensioactif et l'extractant dissous dans un diluant c'est la phase d'échange ou huileuse notée (H). Les émulsions primaire E/H ou H/E sont employées en premiers dans divers domaines industriels importants tels que l'énergie (l'Aquazole, émulsion eau/gasoil, moins polluant que les carburants Diesel traditionnels ; l'Orimulsion, émulsion pétrole brut/eau, permettant le transport en pipeline de pétrole très visqueux et son utilisation comme combustible liquide), l'agroalimentaire (vinaigrette, beurre, mayonnaise, crème glacée), les cosmétiques (crème hydratante, lait corporel, crème solaire), l'agrochimie (concentré autoémulsionnable), les polymères (polymérisation en émulsion, latex) ou les peintures aqueuses (hydrodiluables)⁽¹⁾ etc. Puis l'utilisation des émulsions a été élargie pour la récupération et la concentration des métaux lourds entant que émulsions doubles E/H/E ou H/E/H sous l'appellation technique de membrane liquide émulsionnée MLE, proposé par Li et al, à la fin des années 1960 pour la première fois. Li a commencé par la séparation des hydrocarbures⁽²⁾, après dans l'élimination des constituants solubles (phénols, acide phosphorique, nitrate de sodium, et ammoniac) des solutions aqueuse⁽³⁾, en 1983 Li a étudié l'application du MLE à l'échelle industrielle. Les membranes liquides émulsionnées présentent plusieurs avantages tels que : vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane), grande surface de contact, flux élevés, possibilité d'une récupération totale ; aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités, pas de production de boue (technologie environnementale)⁽⁴⁾. Par contre, la rupture inopportune des gouttelettes d'émulsions, les difficultés liées à la séparation des phases, l'impossibilité d'avoir accès à la phase réceptrice pour les prélèvements ou les régulations, rendent cette technique difficile à

l'application industrielle. Dans l'MLE, le diluant représente plus de 80%, donc il est majoritaire par rapport aux autres constituants. Il doit être de faible volatilité, insoluble dans l'eau et de tension interfaciale avec l'eau élevée ⁽⁵⁾.

Dans ce chapitre, une stabilité des émulsions a été effectuée en variant quatre diluants séparément tel que : le kérosène, n-heptane, cyclohexane et le gasoil dans un plan de criblage « Plackett&Burman », 7 facteurs ont été développés (le temps d'émulsification, la concentration du surfactant, la concentration de la phase interne (réceptrice), la concentration de l'extractant, la vitesse de l'agitation, le rapport du volume de la phase interne sur le volume de la phase organique V_{int}/V_{org} , le rapport du volume de la phase externe (à traiter) sur le volume de l'émulsion V_{ext}/V_{emul}).

II-2. PRÉPARATION DES ÉMULSIONS PRIMAIRES (E /H)

II-2-1. Matériel et réactifs

- **L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)** est un liquide visqueux, transparent et incolore, très soluble dans les solvants organiques, employé comme extractant des colorants cationiques. Il appartient à la famille des extractants acides (ou échangeurs d'ions), il est fourni par Sigma Aldrich (USA). Il présente plusieurs avantages :
 - C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^{\circ}\text{C}$), en revanche a des températures relativement élevées ($70-80^{\circ}\text{C}$) il se décompose rapidement (6).
 - la stabilité chimique, la faible solubilité dans les solutions aqueuses et les bonnes caractéristiques de stripping le rendent intéressant.
 - C'est un excellent transporteur car une petite quantité de D2EHPA extrait une grande quantité de soluté.

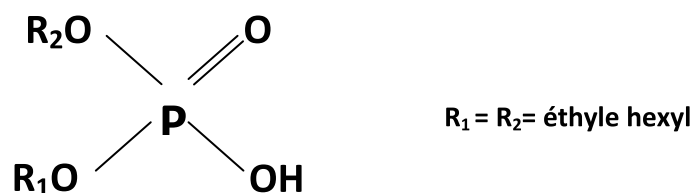


Figure II-1. Formule chimique du D2EHPA

- **Comportement du D2EHPA dans les solvants ;** 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, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (figure II-1.) :

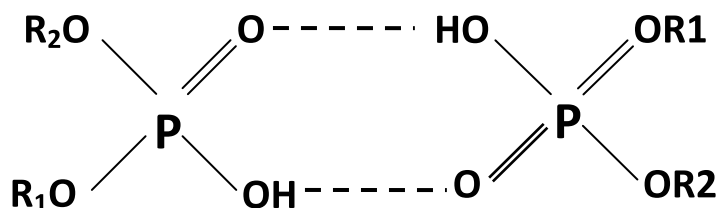


Figure II-2 : Structure dimère du D2EHPA.

La solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels dans les solutions à traiter et croît avec l'augmentation de la température de ce dernier.

○ **Le mono oléate de sorbitane (SPAN 80)** est employé comme un surfactant. Il appartient à la famille des tensioactifs non ioniques. C'est un liquide jaune très visqueux, d'un poids moléculaire de 428 g/mol et une balance hydrophile/lipophile de 4.3. Sa formule chimique est présentée sur la figure II-3.

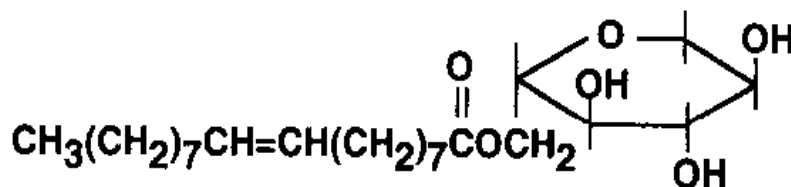


Figure II-3. Formule chimique du Span80

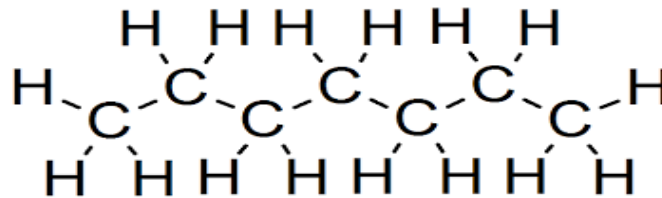
Les diluants utilisés dans ce travail sont :

Kérosène est un hydrocarbure saturé de premier type ou alcane. Sa formule moyenne est $C_{10}H_{22}$. Les principaux composants hydrocarbures sont : des alcanes pour 50 à 60% du volume, des composés aromatiques pour 10 à 20% du volume et des naphthalènes ou cycloalcanes pour 20 à 30 % du volume ⁽⁷⁾, au départ il est obtenu à partir de charbon, puis de pétrole, utilisé aujourd'hui comme carburant d'aviation ⁽⁸⁾. Les propriétés physico-chimiques de ce produit sont regroupées dans le tableau II-1 :

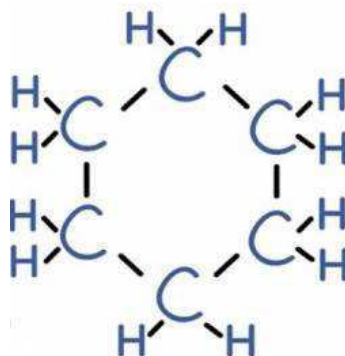
Tableau II-1. Propriétés physico-chimiques de kérosène

Bp final (°C)	Bp initial (°C)	Fp (°C) classed up	d (g/ml)	n_{20D}	Pression de vapeur (mmHg)
175-325	190-250	82	0,8 at 25°C	1,436	0,23 (20°C)

Le n-Heptane est un hydrocarbure saturé de famille des alcanes linéaires C_7H_{16} (isomère), de masse molaire de 100,20 g/mole, a une solubilité de 3,40 mg/L (eau 25°C), de masse volumique 0,6838 g/cm³ d'une viscosité dynamique 0,0393 mPa.s à 24,95°C ⁽⁹⁾. C'est un liquide incolore, volatil, de faible odeur caractéristique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais miscible à de nombreux solvants organiques.

**Figure II-4.** Formule chimique du n-heptane.

Le cyclohexane est un hydrocarbure alicyclique de formule brute C_6H_{12} est utilisé comme solvant apolaire dans l'industrie. C'est un liquide incolore et mobile, pratiquement insoluble dans l'eau (58mg/l à 25°C), miscible à nombreux solvants organiques, volatil, stable dans les conditions normales d'utilisation, sa masse moléculaire est de 84,16 g/mol et de puretés 99,5%, produit par Sigma Aldrich (Germany). Les différentes représentations d'une molécule de cyclohexane sont données dans les figures suivantes :

**Figure II-5.** Formule chimique du cyclohexane.

Le Gasoil (mazout), fait partie des combustibles liquides dénommés huiles combustibles ou mazout. Ces produits peuvent être extraits des produits pétroliers bruts ou des huiles de goudron de houille (charbon). Leurs analyses élémentaires montrent qu'ils sont essentiellement constitués de carbone, d'hydrogène et d'hétéroatomes (OSN) ⁽¹⁰⁾. Le fuel-oil étudié dans ce travail est le produit algérien qui est distribué sur le marché local (voir tableau II-2).

Tableau II-2. Caractéristiques physico-chimiques des fuels ⁽¹⁰⁾

n^{20}	d^{20}	PA (°C)	M (g/mol)	C _A (%)	C _N (%)	C _P (%)
1,4650	0,8222	72,5	193,52	18,91	27,05	54,04
Pt éclair (°C)	Pt de feu (°C)	Pt dist. init (°C)	Pt dist.fin (°C)	v^{25} (cts)	DI	Nombre cétane
53,5	75,5	210	348	3,26	64,84	51

L'acide sulfurique (H₂SO₄) La phase dispersée ou interne est constituée de l'acide sulfurique (H₂SO₄) sa concentration varie de 95-97%, de poids moléculaire 98,08 g/mol et d'une densité de 1,84 produit par Fluka.

Homogénéisateur

Les émulsions primaires E/H destinées à l'extraction des colorants par membrane liquide émulsionnée ont été fabriquées à l'aide d'un homogénéisateur de type Moulinex active flow technology, d'une puissance de 700 W, les différentes Caractéristiques de cet appareil sont :

- Puissance : 700 W
- Tension : 220-240 V
- Fréquence : 50/60 Hz
- Longueur : 0,3 m.
- Vitesses : 2 (avec turbo)
- Matériau du rotor : Acier inoxydable
- Matériau du stator : Polypropylène
- rotor double action permettant de cisailer horizontalement et verticalement.



Figure II-6. Homogénéisateur Moulinex active flow technology

II-2-2. Dispositif expérimental

L'étude de la stabilité est suivie en mesurant le pH de la solution à un instant t par un pH-mètre de type (WIW inoLab PH 7110), les doubles émulsions E/H/E sont dispersées à l'aide d'un agitateur mécanique de type RW20 Kjank & Kunkel (voir figure II-7).



Figure II-7. Appareillage expérimental pour l'étude de la stabilité des émulsions

II-2-2. Préparation de l'émulsion

Les émulsions primaires E/H ont été fabriquées dans deux étapes, la première consiste à une légère agitation de la membrane (phase organique) qui est constituée d'un extractant (D2EHPA) et d'un tensioactif (Span80) dissous dans un diluant (Kérosène/Heptane/Cyclohexane/Gasoil). Après homogénéisation de la solution organique, la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) qui constitue la phase interne (ou aqueuse) sera mélangée rigoureusement avec la membrane en deuxième étape à l'aide d'un homogénéisateur à une puissance maximale (égale à 700 watts) et pendant 1- 6 minutes.

La rupture des émulsions se traduit par le cisaillement des gouttelettes de la phase interne (H_2SO_4) dans la phase externe (phase continue), par un agitateur mécanique à une vitesse étudiée.

Le taux de rupture Y est calculé par l'équation (1), à partir d'un bilan de matière par rapport aux ions H^+ , la mesure du pH de la solution externe de contact a été effectuée après 10 minutes.

$$Y = V_{\text{ext}} * \{ [H^+]_{\text{ex}} - [H^+]_i \} / \{ V_i * [H^+]_0 \} * 100 \quad (1)^{(11)}$$

Avec : V_i : volume de la phase interne (acide sulfurique)

V_{ext} : volume de la phase externe (eau distillée)

$[H^+]_i$: concentration des ions H^+ dans la phase externe à l'instant 0

$[H^+]_{\text{ex}}$: concentration des des ions H^+ dans la phase externe à l'instant t

$[H^+]_0$: concentration initiale des ions H^+ dans la phase interne à l'instant 0

II-3. RESULTATS ET DISCUSSION

II-3-1. Matrice d'expérience

La matrice expérimentale représente les différentes combinaisons possibles des facteurs à ces deux niveaux, minimum (bas) et maximum (haut), données par le logiciel (minitab16) de façon hiérarchique (std order), le nombre d'expérience dépend du nombre de facteurs, par exemple un plan Plackett-Burman (noté souvent PPB) de 7 facteurs donne 12 manipulations répétées 2 fois. Le choix de l'intervalle du travail pour chaque facteur repose sur deux risques :

- le premier risque si les niveaux min et max sont trop proches les uns des autres, l'effet des facteurs ne seront pas mis en évidence.
- le deuxième risque si les niveaux sont trop éloignés les uns des autres, l'hypothèse de la linéarité est moins réalisée et on risque en plus, d'aboutir à des combinaisons entre facteurs irréalisables dans la pratique.

Dans le présent manuscrit, le choix des niveaux a été reposé sur des travaux déjà effectués, l'influence des paramètres expérimentaux sur la stabilité des émulsions E/H/E a été étudié avec 7 facteurs pris chacun à deux niveaux minimum et maximum (12 expériences répétées deux fois), tous les facteurs sont les mêmes sauf pour l'heptane où A/O varie entre 0,8 et 1,60 (tableau II-3). Les taux de ruptures pour les différents diluants sont regroupés dans le tableau II-4 .

Tableau II-3. Facteurs et domaines étudiés

Facteurs	Unités	min	max
Temps d'émulsifiations (t)	Min	1	6
Vitesse d'agitation (Va)	tours/min	100	400
Extractant (D2EHPA)	%	5	15
Tensioactif (SPAN80)	%	1	8
Volume externe / volume émulsion	-	2	6
Concentration de l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	mol/L	0,05	2
Volume interne / volume organique (A/O)	-	0,9	1,85
Volume interne / volume organique (A/O) (pour n-heptane)	-	0,8	1,60

Tableau II-4. Taux de rupture expérimentaux pour les quatre diluants

Std Order	T	Va	D2EHPA	SPAN80	A/O	Vex/Vem	[H2SO4] Int	Yk (%)	Yg (%)	Yh (%)	YC (%)
20	1	100	15	8	1,85 (1,60)	2	2	0,18	0,08	0,12	0,58
18	6	400	15	1	1,85 (1,60)	6	0,05	7,71	520,20	98,64	173,76
1	6	100	15	1	0,9 (0,8)	2	2	7,84	25,53	33,43	6,43
13	6	100	15	1	0,9 (0,8)	2	2	6,28	28,78	35,49	5,75
19	1	400	15	8	0,9 (0,8)	6	2	1,96	1,38	2,21	1,89
5	6	400	5	8	1,85 (1,60)	2	2	1,30	1,01	9,31	4,20
17	6	400	5	8	1,85 (1,60)	2	2	0,86	4,14	2,38	3,57
7	1	400	15	8	0,9 (0,8)	6	2	1,51	1,37	3,31	1,22
10	6	100	5	1	1,85 (1,60)	6	2	2,58	34,53	2,63	3,70
14	6	400	5	8	0,9 (0,8)	2	0,05	17,62	49,85	5,74	81,22
2	6	400	5	8	0,9 (0,8)	2	0,05	15,13	48,23	6,53	82,33
4	6	100	15	8	0,9 (0,8)	6	0,05	10,38	4,79	3,59	5,58
24	1	100	5	1	0,9 (0,8)	2	0,05	18,18	44,98	2,69	6,15
3	1	400	15	1	1,85 (1,60)	2	0,05	41,88	82,98	19,38	32,62
11	1	400	5	1	0,9 (0,8)	6	2	2,96	37,08	7,23	5,49
22	6	100	5	1	1,85 (1,60)	6	2	3,31	33,98	2,67	3,68
21	1	100	5	8	1,85 (1,60)	6	0,05	5,27	2,19	1,31	0,72
12	1	100	5	1	0,9 (0,8)	2	0,05	11,24	39,46	3,69	5,61
16	6	100	15	8	0,9 (0,8)	6	0,05	11,70	4,10	3,23	5,07
15	1	400	15	1	1,85 (1,60)	2	0,05	27,93	86,28	24,97	32,25
6	6	400	15	1	1,85 (1,60)	6	0,05	68,22	520,20	94,63	171,39
23	1	400	5	1	0,9 (0,8)	6	2	2,95	33,74	8,26	5,37
9	1	100	5	8	1,85 (1,60)	6	0,05	5,64	5,45	0,97	0,55
8	1	100	15	8	1,85 (1,60)	2	2	0,17	0,19	0,15	0,69

II-3-2. Discussion

II-3-2-1. Diagramme de Pareto

Dans ce diagramme de Pareto, les effets allant au-delà de la ligne de référence sont significatifs pour un niveau de confiance de 95% ($\alpha = 0,05$). Le résultat graphique de diagramme de Pareto de différents diluants utilisé est représenté sur la figure II-8.

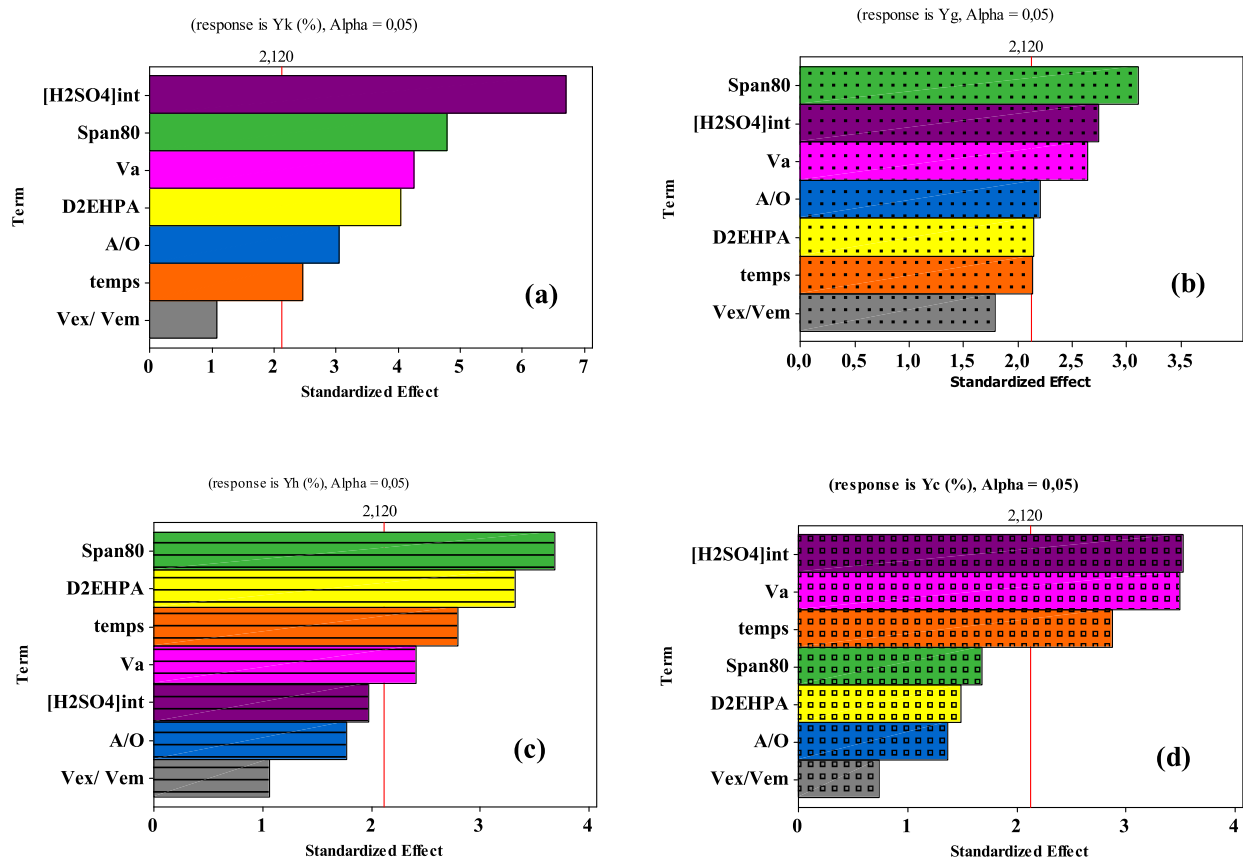


Figure II-8. Diagrammes de Pareto pour kérosène (a), gasoil (b), Heptane (c), Cyclohexane (d).

Le diluant a une fonction importante en MLE, il est le majeur constituant déterminant de la membrane environ 80%, pour cette raison l'étude de la stabilité des émulsions E/H/E a été effectuée en présence de quatre diluants différents le kérosène, le gasoil, le n-heptane le et cyclohexane pour conquérir une meilleur stabilité et un effectif transfert de masse.

D'après le diagramme de Pareto, *le kérosène* est un carburant multi composants, il montre une meilleur stabilité dans ce domaine d'étude, avec 6 facteurs significatifs sur 7, qui sont ordonnés comme suit : la concentration de la phase interne, en deuxième lieu la concentration de l'émulsifiant, la vitesse d'agitation, la concentration d'extractant, le rapport volumique A/O et enfin le temps d'émulsification. Le rapport volumique de la phase externe ou continue

sur la phase émulsion $V_{\text{ext}}/V_{\text{emul}}$ est le seul facteur non significatif, de même pour le **gasoil** qui est un carburant visqueux de solubilité nulle dans l'eau, comporte 6 facteurs, mais en revanche il est moins stable par rapport au kérosène.

Le **n-Heptane** présente uniquement 4 facteurs significatifs qui sont : le surfactant Span80, la concentration d'extractant D2EHPA, le temps d'émulsification et la vitesse d'agitation.

En fin, le **cyclohexane** est un bon solvant d'extraction des molécules organiques non polaires⁽¹²⁾, l'arrangement des facteurs est comme suit : la concentration en phase interne, la vitesse d'agitation et le temps d'émulsification.

Cet arrangement des facteurs pour chaque diluant a plusieurs explications, notons la viscosité qui est un paramètre très important dans la formations des émulsions et contrairement la volatilité.

Le kérosène et le gasoil sont des huiles essentielles issues de la distillation du pétrole à des températures élevées, ils ont pratiquement les mêmes caractéristiques, bien que le gas-oil possède un nombre de carbone plus élevé que le kérosène, de formule chimique approchée de : $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$ et $C_{21}H_{44}$ respectivement⁽⁵⁾ et une viscosité dynamique plus grande. Donc ces deux solvants ont 6 facteurs significatifs identiques, le tensioactif Span80 est un facteur essentiel car les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent plus au moins plus rapidement, en deux phases ; le surfactant forme une couche mince autour de l'émulsion en s'adsorbant sur la surface, diminuant ainsi sa tension interfaciale et renforce sa stabilité, l'acide sulfurique est une solution aqueuse de densité supérieure à l'eau et qui varie entre 1,0069(1%) et 1,8400 (95% d'acide), est non miscible avec les diluants étudiés. La non miscibilité est essentielle pour la formation des émulsions. le même classement de la phase dispersée pour le kérosène, gasoil et cyclohexane est peut être du aux densités qui sont proches et prennent respectivement les valeurs suivantes : 0,770 ; 0,796 et 0,760 (g/cm^3), donc la différence de densité entre la phase aqueuse et la phase huileuse est presque la même. La vitesse d'agitation qui est un facteur capital pour l'extraction et sa régulation est nécessaire afin d'éviter la rupture des gouttes de l'émulsion multiple, elle a la même importance pour tout les diluants. Par contre le n-Heptane, comme le cyclohexane classe le temps d'émulsification comme facteur important, car les liquides qui ont une faible viscosité, sont relativement volatils¹⁴, cette volatilité affecte la stabilité des émulsions par perte de matière.

II-3-2-2. Étude des effets principaux

Les graphes des effets principaux, expliquent les effets des différents facteurs sur la formation et la stabilité des émulsions E/H/E, par la comparaison des pentes des segments de droite dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux (-1) et (+1). Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est petite, plus le poids du facteur n'est pas important.

On constate d'après les figures que, la concentration du span80 et la concentration en acide sulfurique [H₂SO₄] ont un effet négatif sur la stabilité de la membrane avec tous les diluants étudiés, car 1% du tensioactif est insuffisant pour former la couche interfacial, et plus la quantité augmente plus la rupture diminue ⁽¹³⁾, de même pour la concentration de la phase dispersée, plus la concentration augmente, la différence de densité entre la phase organique et la phase interne augmente, ce qui favorisera la formation des émulsions.

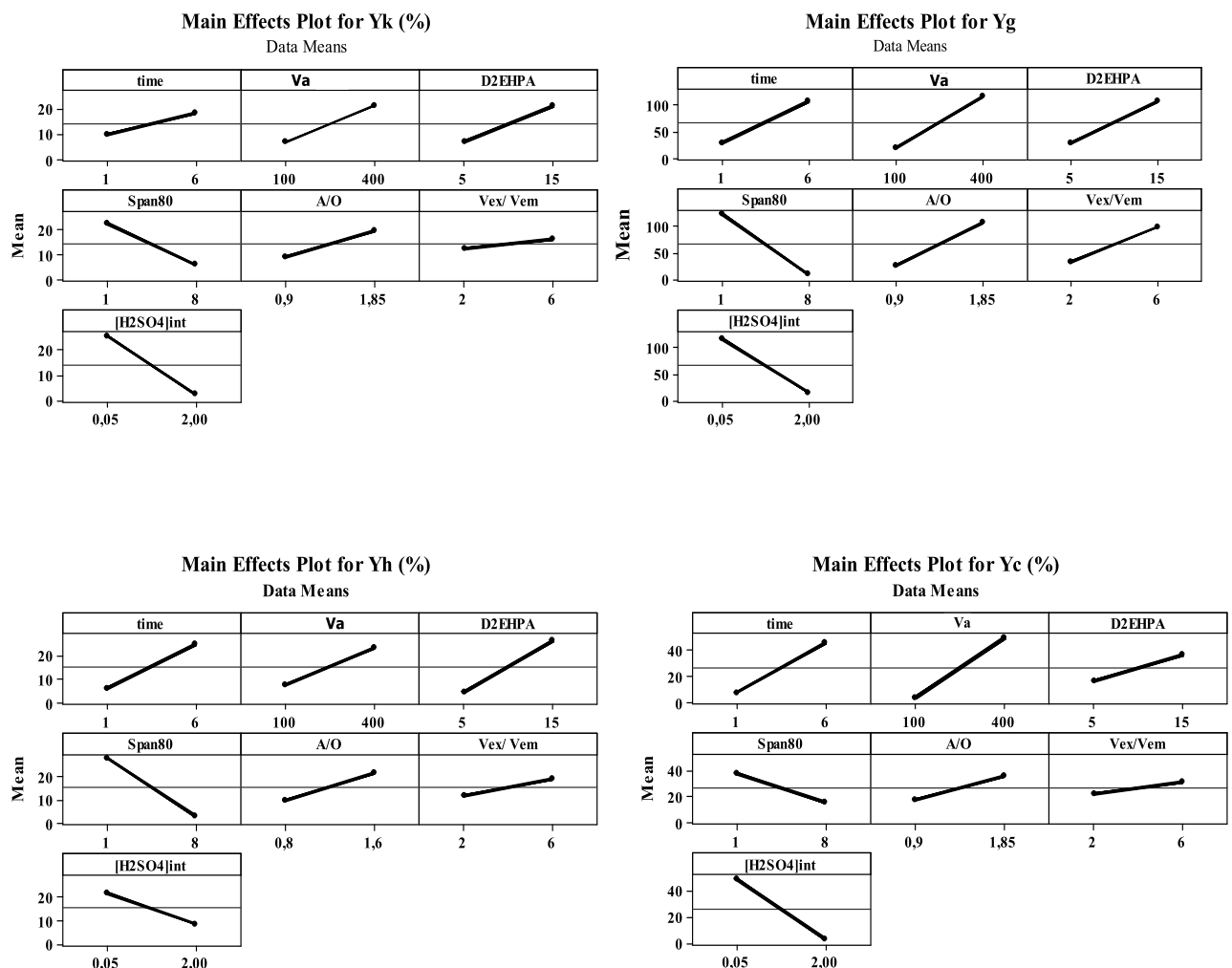


Figure II-9. Effets principaux pour Kérosène, Gasoil, Heptane et le Cyclohexane.

Le kérosène présente le système le plus stable par rapport aux autres diluants avec un taux de rupture minimum (figure 2). La vitesse d'agitation, la quantité de l'extractant D2EHPA ont un effet positif et fort, le temps d'émulsification, le rapport O/A ont un effet positif et faible sur la réponse. Par contre, le rapport $V_{ex}/V_{ém}$ n'a pas d'effet sur la réponse étudiée.

L'élévation de la vitesse d'agitation provoque le cisaillement des émulsions doubles E/H/E, donc il faut choisir une vitesse moyenne afin de réussir l'extraction ; la concentration en extractant aussi a un effet positif, en augmentant la teneur en D2EHPA, la rupture devient plus importante, peut être due au comportement des molécules du D2EHPA sur les solvants non polaire et qui favorise la formation des dimères dans ces solvant, ce comportement est moins important pour les solvants cyclo-alcanes⁽¹³⁾. Le temps d'émulsification a un effet positif sur la réponse, mais par contre non bénéfique sur la stabilité, le rapport A/O a lui aussi un effet positif c.à.d. si on augmente ce rapport le volume de la phase dispersée devient plus grand que la phase organique, cela engendre l'accroissement de la viscosité, donc l'émulsion est plus concentrée, ce qui favorise la coalescence des gouttes ainsi l'augmentation de la taille. Enfin le volume de la phase externe sur le volume de la phase externe n'a pas d'effet, car les émulsions étudiées sont diluées à faibles concentration, donc l'interaction entre les gouttelettes et le milieu continu est négligeable⁽¹⁴⁾.

Le n-heptane est le deuxième système stable avec une limite du taux de rupture de 40%, les effets principaux des différents facteurs agissent de la même manière mais avec une pente positive plus au moins forte.

Le taux de rupture pour le cyclohexane et le gasoil est plus grand par rapport aux deux premiers diluants mais les effets des facteurs sont plus forts.

II-3-2-4. Analyse de la variance

L'une des méthodes les plus courantes en statistiques est l'analyse de la variance, l'intérêt de cette méthode est d'analyser les résultats d'un modèle choisi, de comparer les significations de chaque facteur avec les valeurs de P (probabilité $P < 0,05$) à un niveau de confiance choisi⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ ainsi que le développement d'un modèle mathématique, un polynôme de premier ordre reliant les facteurs et la réponse étudiée (taux de rupture). Dans ce travail, les valeurs significatives pour chaque facteur sont comparées par rapport à un niveau de confiance de 95% ($\alpha = 0,05$).

Composition1 : (kérosène-SPAN80- D2EHPA)

L'analyse de la variance pour la composition1 (kérosène-SPAN80- D2EHPA), montre 6 facteurs ayant une valeur inférieure à 0,05 (probabilité P), 5 parmi eux sont hautement

significatifs (voir tableau II-5), cela confirme les résultats du Pareto où le rapport volumique de la phase externe sur la phase émulsion a été le seul facteur non significatif, donc il n'a pas d'influence sur la stabilité des émulsions doubles E/H/E.

Tableau II-5. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture (kérosène)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		14,24	1,725	8,26	0,000
time	8,51	4,25	1,725	2,47	0,025
Va	14,69	7,34	1,725	4,26	0,001
D2EHPA	13,98	6,99	1,725	4,05	0,001
Span80	-16,53	-8,27	1,725	-4,79	0,000
A/O	10,52	5,26	1,725	3,05	0,008
Vex/ Vem	3,71	1,86	1,725	1,08	0,297
[H2SO4]int	-23,17	-11,58	1,725	-6,72	0,000

Tableau II-6. Effet et coefficients de la variance pour le taux de rupture (kérosène)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	7	8507,65	8507,65	1215,38	17,03	0,000
Residual Error	16	1142,04	1142,04	71,38		
Total	23	9649,69				

Composition2 : (Gasoil- Span80- D2EHPA)

De même pour la composition2, 6 facteurs sont significatifs, 3 parmi eux ont une valeur proche de 0,05 et qui sont : le temps d'émulsification ($p = 0,048$), le pourcentage massique du D2EHPA ($p = 0,048$), le rapport A/O ($p = 0,042$). La concentration du tensioactif SPAN80 prédomine avec $p = 0,007$, c'est donc un facteur très important dans la formation des émulsions. Les autres facteurs sont rassemblés dans le tableau II-7.

Tableau II-7. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture (gasoil).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		67,11	18,31	3,67	0,002
time	78,35	39,17	18,31	2,14	0,048
Va	96,87	48,43	18,31	2,65	0,018
D2EHPA	78,44	39,22	18,31	2,14	0,048
Span80	-113,75	-56,87	18,31	-3,11	0,007
A/O	80,99	40,50	18,31	2,21	0,042
Vex/Vem	65,62	32,81	18,31	1,79	0,092
[H2SO4]int	-100,58	-50,29	18,31	-2,75	0,014

Tableau II-8. Effet et coefficients de la variance pour la réponse taux de rupture (gasoil).

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	7	333563	333563	47651,8	5,92	0,002
Residual Error	16	128733	128733	8045,8		
Total	23	462296				

Composition3 (n-heptane-Span80- D2EHPA)

Cette composition donne 4 facteurs influençant la formation et la stabilité des émulsions (Tableau II-9) et qui sont ordonnés comme suit : la concentration du SPAN80 (P=0,002), la concentration du D2EHPA (P=0,004), le temps d'émulsification (P=0,013) et la vitesse d'agitation (P=0,028).

Tableau II-9. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture (n-heptane).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		15,52	3,332	4,66	0,000
time	18,66	9,33	3,332	2,80	0,013
Va	16,05	8,03	3,332	2,41	0,028
D2EHPA	22,15	11,07	3,332	3,32	0,004
Span80	-24,57	-12,29	3,332	-3,69	0,002
A/O	11,82	5,91	3,332	1,77	0,095
Vex/ Vem	7,07	3,53	3,332	1,06	0,305
[H2SO4]int	-13,18	-6,59	3,332	-1,98	0,065

Tableau II-10. Effet et coefficients de la variance pour le taux de rupture (n-heptane)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	7	12381,0	12381,0	1768,72	6,64	0,001
Pure Error	12	51,8	51,8	4,32		
Total	23	16643,1				

Composition4 (cyclohexane- Span80- D2EHPA)

L'analyse de la variance (ANOVA) est donnée dans le tableau II-11. Le cyclohexane montre le nombre le plus bas des facteurs significatifs, avec trois facteurs seulement dont la concentration de la phase interne et la vitesse d'agitation sont fortement influents.

Tableau II-11. Effet et coefficients estimés pour le taux de rupture (cyclohexane).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		26,66	6,568	4,06	0,001
time	37,79	18,90	6,568	2,88	0,011
Va	45,90	22,95	6,568	3,49	0,003
D2EHPA	19,55	9,78	6,568	1,49	0,156
Span80	-22,05	-11,02	6,568	-1,68	0,113
A/O	17,97	8,98	6,568	1,37	0,190
Vex/Vem	9,75	4,87	6,568	0,74	0,469
[H2SO4]int	-46,22	-23,11	6,568	-3,52	0,003

Tableau II-12. Effet et coefficients de la variance pour le taux de rupture (cyclohexane).

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	7	41747,1	41747,1	5963,9	5,76	0,002
Pure Error	12	4,5	4,5	0,4		
Total	23	58310,9				

II-3-2-5. Modèles polynomiaux

Cette dernière étape consiste à écrire la réponse (taux de rupture) étudiée en fonction des niveaux des sept facteurs (en unité codée ou non codée) sous forme d'un modèle mathématique du premier ordre. L'intérêt du modèle est de faire le balayage des différents points du domaine pour pouvoir calculer ensuite toutes les réponses sans être obligé de faire les expériences.

Modèle mathématique pour le kérosène en unité non codée

$$Y_{\text{Kéro}} (\%) = -14,0728 + 1,70108 \times (\text{time}) + 0,0489653 \times (\text{SV}) + 1,39753 \times (\text{D2EHPA}) - 2,36166 \times (\text{SPAN80}) + 11,0785 \times (\text{A/O}) + 0,928603 \times (\text{V}_{\text{ex}}/\text{V}_{\text{em}}) - 11,8798 \times ([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}) \quad (4)$$

Modèle mathématique pour le Gasoil en unité non codée

$$Y_{\text{G}} (\%) = -203,758 + 15,6692 \times (\text{time}) + 0,322885 \times (\text{SV}) + 7,84367 \times (\text{D2EHPA}) - 16,2495 \times (\text{SPAN80}) + 85,2569 \times (\text{A/O}) + 16,4062 \times (\text{V}_{\text{ex}}/\text{V}_{\text{em}}) - 51,5774 \times ([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}) \quad (5)$$

Modèle mathématique pour l'Heptane en unité non codée

$$Y_{\text{Hep}} (\%) = -35,1319 + 3,73296 \times (\text{time}) + 0,0535031 \times (\text{SV}) + 2,21462 \times (\text{D2EHPA}) - 3,51012 \times (\text{SPAN80}) + 14,7705 \times (\text{A/O}) + 1,76685 \times (\text{V}_{\text{ex}}/\text{V}_{\text{em}}) - 6,75951 \times ([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}) \quad (6)$$

Modèle mathématique pour le Cyclohexane en unité non codée

$$Y_{\text{Cyc}} (\%) = -54,8783 + 7,55861 \times (\text{time}) + 0,152995 \times (\text{SV}) + 1,95520 \times (\text{D2EHPA}) - 3,14964 \times (\text{SPAN80}) + 18,9120 \times (\text{A/O}) + 2,43725 \times (\text{V}_{\text{ex}}/\text{V}_{\text{em}}) - 23,7047 \times ([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}) \quad (7)$$

Validation du modèle

Le système a été validé en utilisant les conditions optimales pour la stabilité des émulsions et comme ces dernières vont être utilisées dans l'extraction des colorants dans la deuxième partie du projet, donc il est préférable de tracer un tableau de calcul (Excel) (tableau 11) qui relie les coefficients non codés (a_i) avec les paramètres (x_i) de sorte que les conditions choisies dans la stabilité doivent renfermer les conditions de l'extraction. Le résultat du tableau II-13 a été essayé pour la composition 2 (Gasoil- Span80- D2EHPA), le taux de rupture expérimental pour ces conditions est de 0,7%, cette valeur est comparable à celle trouvée par le logiciel (1%), donc le modèle est validé.

Tableau II-13. Conditions optimales des facteurs

Terme	Gasoil			Kérosène		
	Coefficient non codé (a_i)	valeurs optimales (x_i)	$x_i * a_i$	Coefficient non codé (a_i)	valeurs optimales (x_i)	$x_i * a_i$
Constant	-203,758	1	-203,758	-14,0728	1	-14,0728
temps	15,6692	3	47,0076	1,70108	3	5,10324
Vitesse d'agitation	0,322885	250	80,72125	0,0489653	250	12,241325
D2EHPA	7,84367	7,5	58,827525	1,39753	4	5,59012
Span80	-16,2495	6	-97,497	-2,36166	7,5	-17,71245
A/O	85,2569	1	85,2569	11,0785	1	11,0785
Vex/Vem	16,4062	5	82,031	0,928603	5	4,643015
[H2SO4]int	-51,5774	1	-51,5774	-11,8798	0,5	-5,9399
taux de rupture Y(%)			1,011875	taux de rupture Y(%)		0,93105

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de faire un criblage des facteurs influents la stabilité des émulsions doubles E/H/E en essayant quatre diluants différents avec le plan Plackett-Burman. Deux diluants ont été retenus pour l'étude de l'extraction des colorants ; le kérosène qui a donné une bonne et meilleure stabilité et le gasoil vu son coût généreux. Parmi les sept paramètres étudiés, le PPB détermine que la concentration de la phase interne, la concentration de l'émulsifiant, la vitesse d'agitation, la concentration d'extractant, le rapport volumique A/O et le temps d'émulsification sont des facteurs significatifs, le taux de rupture le plus bas a été trouvé après une optimisation et a donné une valeur de 0,93105% pour le kérosène et 1,011875% pour le gasoil, ce dernier a été validé expérimentalement avec une valeur de 0,7% , jugé comme acceptable.

Références

1. **Salagel J L, Anton R et Aubry J M.** *formulation des émulsions par la méthode du HLDn*. s.l. : technique de l'ingénieur, 2006. pp. 1-16. Vol. génie des procédés J2.
2. **Auzanneau M.** *Or noir: La grande histoire du pétrole*. Paris : La Découverte, 2015. p. 43.
3. **Speight J G.** *Nobert Adolph lange, Lange's Handbook of chemistry*. 16 édition. s.l. : Mc Graw Hill , 2005. pp. 2-289.
4. **Gareth AL, Didier M et Roger PTL.** *Pharmaceutical design*. [éd.] Marcel Dekker. New York : s.n., 1999.
5. **Allouche J, et al.** *Simultaneous conductivity and viscosity measurements a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method*. pp. 2134-2140.
6. **Bouhroum S.** *Elimination du naphtalène du fuel chargé issu du lavage des gaz de la Cojerie "SIDER Annaba"*. 1997.
7. **Dozol J F, et al.** *Décontamination des concentras d'évaporateur en césium, en strontium et en transuraniens*. Saint-Paul-lez-Durance : s.n., 1992. ISSN1018-5593.
8. **Herbert C, Kevin Jr et Donnell, O.** *Chemical and physical properties of refined petroleum products*. October 1977.
9. **Li N N.** *Separation of let us hydrocarbons with liquid membranes*. USA : USA Patent, 1986. pp. 410-795. Vol. 3.
10. **Wright J B, et al.** *Field test of liquid emulsion membrane technique for copper recovery from mine solutions*. 1995. pp. 549-556. Vol. 8. issues 4-5.
11. **Djenouhat M, et al.** *Ultrasonication-assisted preparatio n of water-in-oil emulsions application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane, Part I: Membrane Stability*. s.l. : Journal of Separation Purification Technology, 2008. pp. 636-641. Vol. 62.
12. **Ghebghoub F et Barkat D.** *Comportement acido-basique du D2EHPA dans un système à deux phases et extraction du cuivre II*. s.l. : Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2010. pp. 201-205. Vol. 12.
13. **Kadous A.** *Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions solide-liquide et membrane liquide supportée*. Telemcen : University Abou Bekr Belkaid, 2011.
14. **Laki S et Kargari A.** *Extraction of silver ions from aqueous solutions by Emulsion liquid membrane*. s.l. : Journal of Membrane Science and Research, 2016. pp. 33-40. Vol. 2.
15. **Ng Y S, Jayakumar N S et Hasim M A.** *Performance evaluation of organic emulsion liquid on phenol removal*. s.l. : Journal of Hazardous Material, 2010. pp. 225-260. Vol. 184.
16. **Ruppert M, Draxler J et Marr R.** *Liquid membrane permeation and its experiences in pilot plant and industrial scale*. s.l. : Journal of Separation Science Technology, 1988. pp. 1659-1666. Vol. 23.

CHAPITRE III

OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU COLORANT CATIONIQUE (BLEU DE MÉTHYLÈNE) PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN

INTRODUCTION

La révolution industrielle au début du 19^{ième} siècle avait des conséquences bénéfiques et serviables pour l'homme en facilitant et en simplifiant la vie humaine. A ces moments, les fondateurs s'intéressaient surtout à augmenter et améliorer la production sans évaluer les dommages qu'ils ont effectués sur l'environnement par les rejets non autorisés ou encore qui ne respectent pas les normes suggérées par l'organisation mondiale de la santé et l'organisation mondiale de l'environnement. L'eau qui représente plus de 70% du globe terrestre, est la source de survie de l'homme et les êtres vivants, s'avère très affectée par des polluants de natures diverses et complexes. Les polluants peuvent être des contaminants organiques et ou des métaux lourds. Leur présence dans les effluents industriels où l'eau potable est un problème de santé publique en raison de leur absorption et par la suite de leur accumulation dans l'organisme humain. Les règlements de pollution de l'eau exigent que les industries textiles réduisent considérablement la quantité de colorants dans leurs rejets ⁽¹⁾.

Ce chapitre s'intéresse premièrement à l'étude de l'extraction du bleu de méthylène seul en solution en utilisant un plan de surface « Box-Behnken » et en employant deux compositions qui ont été choisies lors du chapitre précédent, la composition 1 (Kérosène-Span80-D2EHPA) et la composition 2 (gasoil-Span80-D2EHPA). Deuxièmement, l'effet de la présence de sel sur l'extraction du bleu de méthylène y est présenté.

III.1. PRÉPARATION DE L'ÉMULSION STABLE

III.1.1. Matériel et réactifs

➤ Réactifs

Les substances utilisées dans la production des émulsions sont les mêmes citées dans le chapitre II. Pour la phase organique, le SPAN 80 (mono oléate de sorbitane) est employé comme surfactant, le D2EHPA (L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique) comme extractant et les deux diluants choisis pour ce travail sont le kérosène et le Gasoil (mazout). La phase interne ou dispersée est constituée d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour l'optimisation de l'extraction du BM^+ seul en solution. L'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide phosphorique (H_3PO_4) sont employés en plus pour l'optimisation de l'extraction du BM^+ en présence de sel.

- **Acide Chloridrique (HCl)** : appelé parfois solution de chlorure d'hydrogène, autrefois acide muriatique ou esprit de sel, est un mono acide de forte acidité, qui se dissocie complètement dans l'eau en donnant un ion H^+ et ion chlorure Cl^- , c'est liquide incolore, de masse molaire de 36,461 g/mol (H 2,76% ; Cl 97,23%), sa solubilité dans l'eau est de 700 g/L, de masse volumique 1,048 g/cm³ et de viscosité dynamique de 1,16 mPa.s (solution de 10% en masse, à 20°C et 1atm). Utilisé comme réactif dans l'industrie chimique, c'est un produit dangereux, ses vapeurs peuvent être mortelles et provoquer des blessures graves lors du contact avec la peau, son ingestion est toxique et parfois mortelle ⁽²⁾.
- **Acide phosphorique (H_3PO_4)** : c'est un acide fort ou oxacide (triacide minéral), appelé aussi phosphate d'hydrogène, d'aspect solide blanc ou liquide visqueux incolore, sa masse molaire est de 97,9952 g/mol (H 3,09%, O 65,31%, P 31,61%), très soluble dans l'eau chaude. Dans l'eau froide sa solubilité est de 548 g dans une solution de 100 cm³, sa masse volumique est de 1,834g/cm³ à 18 °C et une viscosité dynamique de 3,86 mPa.s (solution à 40%, 20°C) ⁽³⁾. Son inhalation provoque une sensation de brûlure, toux et essoufflement, rougeur, douleur, brûlures cutanées lors du contact à la peau et des brûlures profondes graves au contact des yeux. Son ingestion donne lieu à des douleurs abdominales et sensation de brûlure. Il est utilisé en laboratoire pour sa résistance à l'oxydation, à la réduction et à l'évaporation, comme composant des engrais, des détergents, employé aussi dans les boissons surtout les sodas.

- **Le Bleu de Méthylène (BM)** est un colorant cationique de formule chimique : $C_{16}H_{18}N_3ClS$ et de masse moléculaire égale à 319,86 g/mol (Fig1), pris comme polluant modèle.

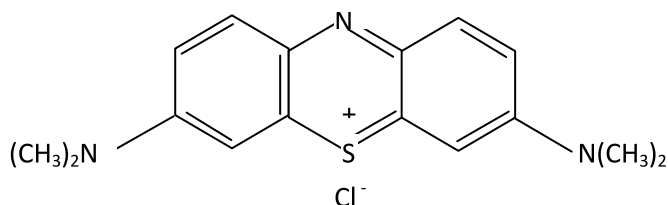


Figure III-1. Structure du bleu de méthylène

- **Chlorure de sodium (NaCl)** : Le chlorure de sodium est un composé chimique ionique de formule NaCl, appelé aussi sel de table ou sel de cuisine, naturellement à l'état solide sec et cristallin, sa masse molaire est de 58,443 g/mol (Cl 60,66%, Na 39,34%), sa densité est de 2,2, il est très soluble dans l'eau 358,5 g/L à 20°C et dans plusieurs autres solvants tel que : l'éthanol, éthylène glycol, l'acide formique et le glycérol ⁽⁴⁾. Il est utilisé comme conservateur des aliments, comme réactif à la préparation de certains types de colorants (colorants réactifs) dans l'industrie textile ⁽⁵⁾.
- **Chlorure de potassium (KCl)** : Le chlorure de potassium est un composé chimique minéral, solide cristallin incolore et blanc, sa masse molaire est de 74,551 g/mol (Cl 47,55%, K 52,45%), de masse volumique de 1,98 g/cm³, soluble dans de nombreux solvants polaires comme l'eau à 0,34 g/cm³, l'éthanol à 0,4 g/cm³, et insoluble dans l'acétone. Dans agriculture, il est utilisé dans les denrées alimentaires en remplacement du sel NaCl.
- **Sulfate de sodium (Na₂SO₄)** : Le sulfate de sodium est un composé chimique solide cristallin et blanc, sa masse molaire est de 142,042 g/mol (Na 32,37%, O 45,06%, S 22,58%), de masse volumique de 2,68 g/cm³ (anhydre) et d'une solubilité dans l'eau de 10g de Na₂SO₄ pour 100g d'eau. Il est très utilisé dans divers domaines, dans la fabrication de détergents, le traitement de la pâte à papier et dans l'industrie textile comme réducteur de la quantité de charges négatives sur les fibres pour faciliter la pénétration des teintures ⁽⁵⁾.

➤ Matériels

L'émulsion a été préparée dans des conditions optimisées (tableau III-1) à l'aide d'un homogénéisateur à une puissance maximale de 700 watts. L'extraction du bleu de méthylène est réalisée par la mise en contact de la solution à traiter (eau distillée et colorant) avec l'émulsion générée en employant un agitateur mécanique (Janck & Kunkel RW 20) pendant 15 minutes. Les étapes de l'émulsification et l'extraction sont regroupées dans la figure III-2.

Tableau III-1. Les conditions optimales pour l'extraction.

Paramètres	Conditions optimales	
Temps d'émulsification (min)	3	
Vitesse d'agitation (tr/mn)	250	
Rapport volumique O/A	1	12mL/12mL
Concentration de la phase interne (M)	0,5	
Rapport volumique V_{ext}/V_{emul}	5	120mL/24mL
Concentration du Span80	Varie	
Concentration du D2EHPA	Varie	

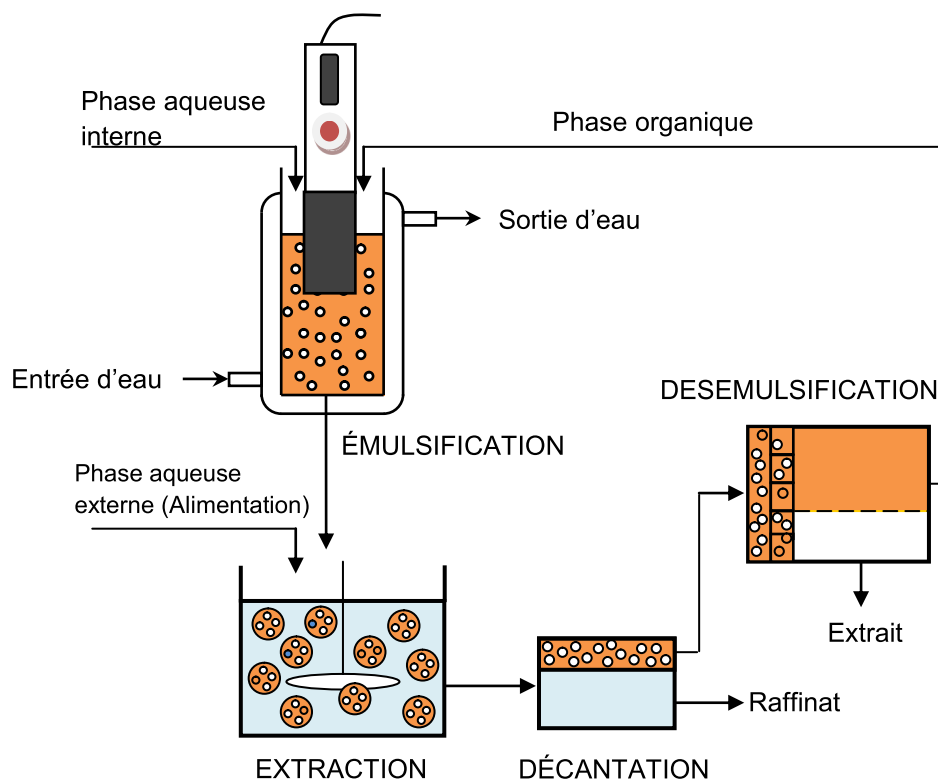


Figure III-2. Procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

III.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale et la courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène

La longueur d'onde maximale du bleu de méthylène est de 664 nm, elle a été déterminée après un balayage d'une solution de 10 mg/L, suite à une mesure de l'absorbance entre 659 et 670 nm. La courbe d'étalonnage est établie à partir d'une gamme de concentrations allant de 0 à 10 mg/L. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance à un pH neutre est présentée sur la figure III-3.

III.1.3. Taux d'extraction du bleu de méthylène

Les échantillons prélevés après 15 minutes ont été dosés avec un spectrophotomètre, la quantité extraite est calculée en utilisant la formule générale suivante :

$$Y (\%) = \left[1 - \left(\frac{C_{fext} \times V_{fext}}{C_{0ext} \times V_{0ext}} \right) \right] \times 100 \quad (III-1)$$

V_{0ext} : le volume initial de la phase externe

V_{fext} : le volume final de la phase externe

C_{0ext} : la concentration initiale du BM

C_{fext} : la concentration finale du BM

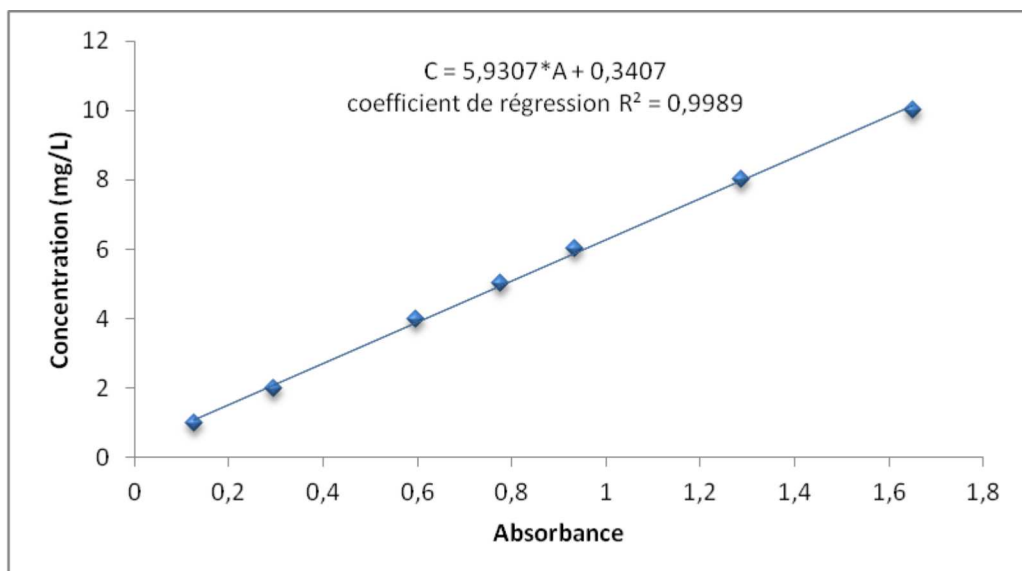


Figure III-3. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

III.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU BM PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN

Les compositions Kérosène-Span80-D2EHPA et Gasoil-Span80-D2EHPA ont été choisies pour l'étude de l'extraction du colorant, le premier étant constaté le plus stable et le deuxième système pour des raisons économique sachant que le gasoil a des propriétés proches de celles du kérosène. En exploitant les résultats donnés par le plan de Plackett-Burman sur la stabilité des émulsions dans l'extraction du colorant bleu de méthylène, et pour cela 2 facteurs sont choisis et 1 facteur ajouté, qui sont comme suit tensioactif, l'extractant et la concentration de la phase polluante ou colorant. Les autres facteurs sont fixés à leurs valeurs les plus appropriées. Et comme la composition 2 présente une stabilité moins importante que la première dans ce domaine d'étude, un plan préliminaire a été rajouté afin de vérifier la stabilité des émulsions E/H/E au cours de l'extraction du colorant.

III.2.1. Composition 1 : Kérosène-Span80-D2EHPA

Le tableau III-2 regroupe les facteurs et les domaines étudiés dans l'extraction du bleu de méthylène pour la composition 1. D'après les résultats des expériences effectuées (tableau III.3), l'extraction du bleu de méthylène représenté par le pourcentage Y_{K1} selon le plan de Box-Behnken, a donné des rendements de 94,53 à 98,72 %.

Tableau III-2. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés

<i>Facteurs</i>	<i>Unités</i>	<i>Niveau</i>		
		<i>bas</i> <i>(-1)</i>	<i>moyen</i> <i>(0)</i>	<i>haut</i> <i>(+1)</i>
SPAN80	%	4	5,5	7
D2EHPA	%	4	6	8
C₀	Ppm	10	30	50

Tableau III-3. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken

N°	SPAN80	D2EHPA	C ₀	Y _{K1} (%)	Y _{K1 th} %
1	5,5	6	30	97,85	97,89
2	5,5	8	50	98,20	98,17
3	4	4	30	97,36	97,33
4	5,5	4	10	94,50	94,53
5	5,5	6	30	97,89	97,89
6	4	6	10	95,09	95,09
7	5,5	4	50	98,53	98,47
8	7	6	10	95,39	95,31
9	4	6	50	98,09	98,18
10	5,5	8	10	95,57	95,63
11	7	4	30	98,03	98,09
12	7	8	30	98,09	98,11
13	5,5	6	30	97,93	97,89
14	4	8	30	98,17	98,11
15	7	6	50	98,72	98,72

III.2.1.1. Analyse de la variance ANOVA et modèle polynomial

Pour traiter les résultats statistiquement, on adopte une technique bien connue des statisticiens et qui est l'**analyse de la variance** ou ANOVA. Cette analyse de variance ou factorielle est une technique permettant de savoir si une ou plusieurs variables dépendantes sont en relation avec une ou plusieurs variables indépendantes c'est-à-dire ; elle permet d'estimer si les effets calculés sont significatifs ou si ces effets proviennent des facteurs non contrôlés (non étudiés dans le plan). Cette signification est estimée par la valeurs de $p < 0,05$ ^{(6), (7)}. D'après les valeurs de p, les effets des interactions entre SPAN80, D2EHPA et la C₀, C₀*C₀, SPAN80×D2EHPA, D2EHPA × C₀, ont des valeurs de P < 0,05 (tableau III-4).

Tableau III-4. Effets et coefficients estimés pour la réponse du rendement Y (%).

Terme	Coef	SE Coef	T	p
Constante	97,8912	0,04689	2087,818	0,000
SPAN80	0,1898	0,02871	6,611	0,001
D2EHPA	0,2007	0,02871	6,990	0,001
C ₀	1,6229	0,02871	56,524	0,000
SPAN80*SPAN80	0,0722	0,04226	1,708	0,148
D2EHPA*D2EHPA	-0,0524	0,04226	-1,240	0,270
C ₀ *C ₀	-1,1363	0,04226	-26,887	0,000
SPAN80*D2EHPA	-0,1878	0,04061	-4,626	0,006
SPAN80*C ₀	0,0830	0,04061	2,045	0,096
D2EHPA*C ₀	-0,3500	0,04061	-8,619	0,000

$$S = 0,0812104 \quad PRESS = 0,484602$$

$$R-Sq = 99,88\% \quad R-Sq(pred) = 98,22\% \quad R-Sq(adj) = 99,66\%$$

Le modèle polynomial du rendement de l'extraction pour les deux unités codées et non codées sont les suivants :

○ Pour les unités Codées

$$Y (\%) = 97,8912 + 0,1898 \times (\text{SPAN80}) + 0,2007 \times (\text{D2EHPA}) + 1,6229 \times (\text{C}_0) + 0,0722 \times (\text{SPAN80})^2 - 0,0524 \times (\text{D2EHPA})^2 - 1,1363 \times (\text{C}_0)^2 - 0,1878 \times (\text{SPAN80} \times \text{D2EHPA}) + 0,0830 \times (\text{SPAN80} \times \text{C}_0) - 0,3500 \times (\text{D2EHPA} \times \text{C}_0). \quad (\text{III-2})$$

○ Pour les unités non codées

$$Y (\%) = 88,9162 + 0,0663505 \times (\text{SPAN80}) + 0,864424 \times (\text{D2EHPA}) + 0,288869 \times (\text{C}_0) + 0,0320767 \times (\text{SPAN80})^2 - 0,0130998 \times (\text{D2EHPA})^2 - 0,00284083 \times (\text{C}_0)^2 - 0,0626156 \times (\text{SPAN80} \times \text{D2EHPA}) + 0,00276827 \times (\text{SPAN80} \times \text{C}_0) - 0,00874970 \times (\text{D2EHPA} \times \text{C}_0) \quad (\text{III-3})$$

III.2.1.2. Surface de réponse et de contours

Les surfaces de réponse sont utilisées pour évaluer et modéliser les effets de trois facteurs à trois niveaux (Span80, D2EHPA et la concentration initiale de BM) sur la réponse Y_{K1} qui est le rendement de l'extraction.

L'étude du graphe de réponse du D2EHPA en fonction du Span80 (figures III-4, III-5) a été effectuée en variant la concentration du bleu de méthylène, les résultats montrent que le rendement le plus élevé qui donne une réponse supérieure à 99,00 %, est situé dans le niveau minimum du D2EHPA (4% en masse) et le niveau maximum du Span80 (7% en masse) et avec la concentration la plus grande en bleu de méthylène 50 ppm. L'augmentation de la teneur en colorant accroît la force motrice c'est-à-dire ; la différence de concentration entre la phase externe et interne ^{(8), (9)}, dans ce cas un peu d'extractant est suffisant, en plus la quantité en tensioactif doit être suffisamment grande, car à des grandes teneurs en polluant les gouttelettes de la phase interne se saturent en polluant et provoquent la rupture de la membrane.

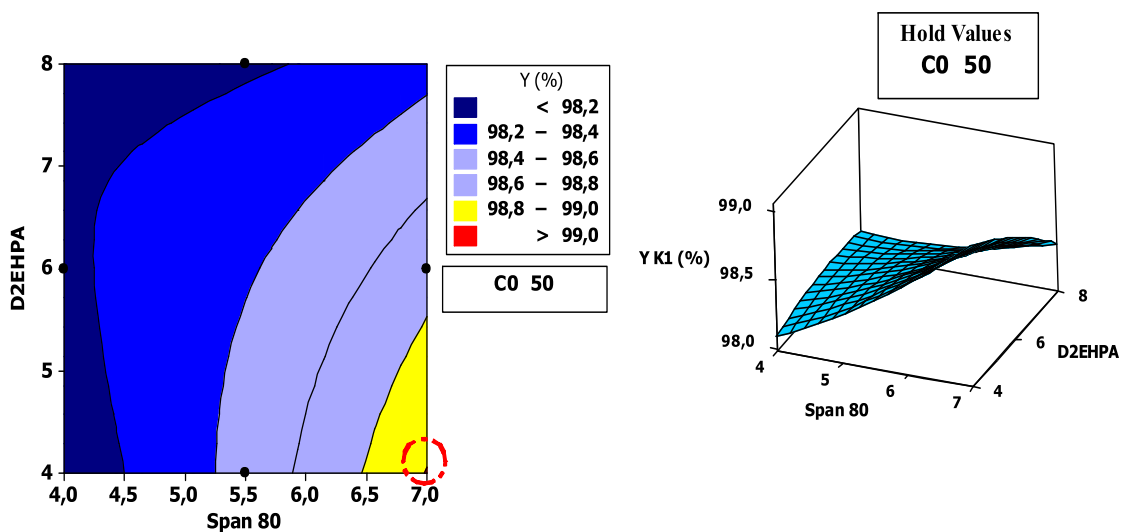


Figure III-4, Figure III-5. Surface de contour de l' Y_{K1} (%) et Surface de réponse en fonction de D2EHPA-SPAN80 à C_0 max.

La deuxième fonction est la concentration en bleu de méthylène en fonction du Span80 en variant l'extractant D2EHPA à ces trois niveaux : 4, 6, et 8. d'après les graphes de contour et de surface, le plus grand rendement Y_{K1} (%) > 99,00 se localise au maximum du Span80 et au minimum à 4% du D2EHPA.

De même, pour les graphes de réponse de Y_{K1} (%) du C_0 en fonction de D2EHPA en variant le Span80 à ces trois niveaux : 4 ; 5,5 et 7, la zone où le rendement représente la plus grande valeur

est au maximum du BM et le minimum du D2EHPA et pour une teneur de Span80 de 7%, ce qui confirme les résultats trouvés dans les graphes (1, 2, 3 et 4).

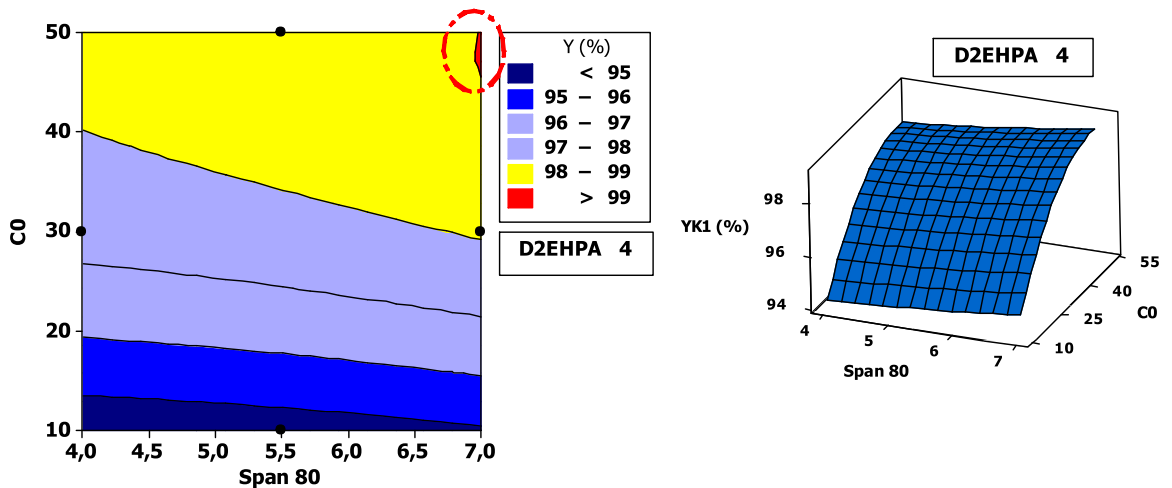


Figure III-6, Figure III-7. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{K1} (%) en fonction de C_0 -SPAN80 à D2EHPA min

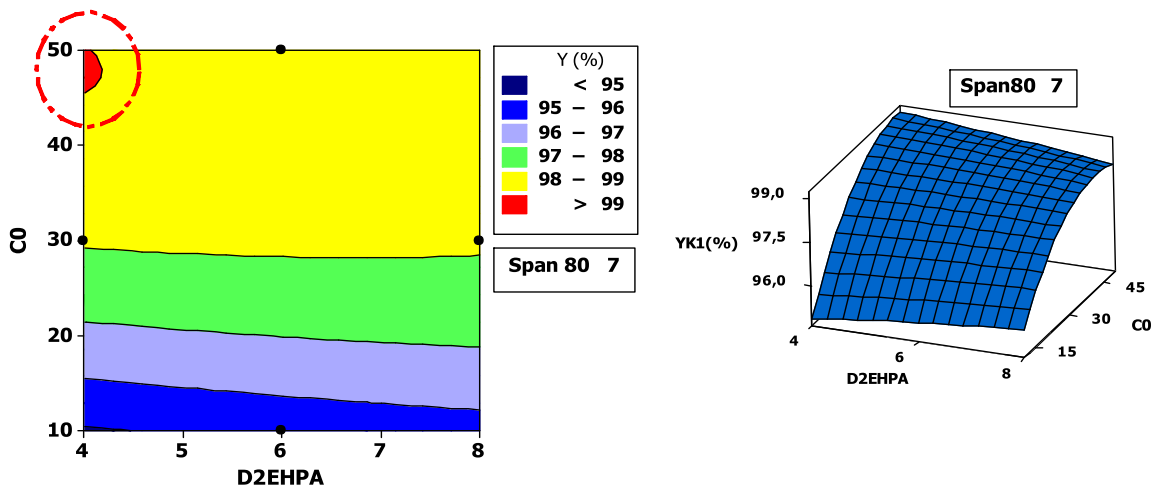


Figure III-8, Figure III-9. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{K1} (%) en fonction de C_0 - D2EHPA à SPAN80 max.

II.2.1.3. Optimisation

L'obtention d'un rendement supérieur à 99% est très coûteuse surtout avec des colorants intenses et persistants comme le bleu de méthylène, l'objectif est de maximiser le rendement de l'extraction. Une contrainte a été imposée sur la quantité du tensioactif (SPAN80), la quantité de l'extractant (D2EHPA) et la concentration initiale de BM. Pour l'optimisation, le rendement a

été considéré comme une cible et nous avons choisi les paramètres introduits dans le tableau III-5.

Tableau III-5. Critères de l'optimisation

Paramètre	Objectif	inférieur	Cible	Supérieur	Pondéral	Importer
Rdt%	Cible	99,00	99,01	100	1	1

Les résultats de l'optimisation des trois facteurs sont comme suit : SPAN80 = 7% en masse, D2EHPA= 4,0404 % en masse et $C_0 = 49,1919$ ppm. La réponse pré-dictée obtenue est égale à **99,0101 %** et elle est représentée sur la figure III-10.

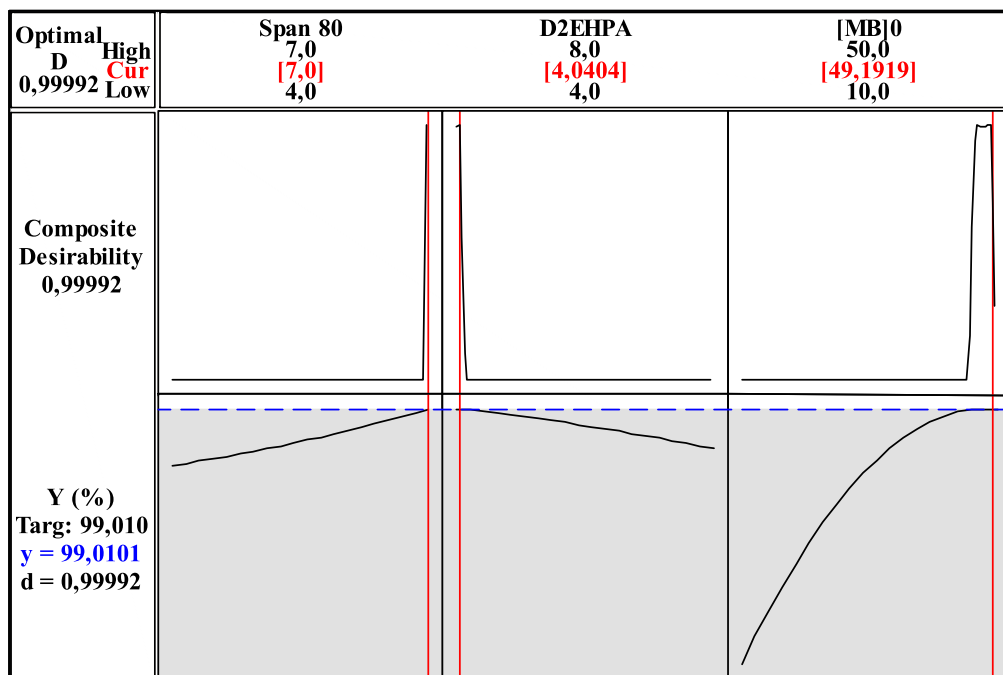


Figure III-10. Optimisation de la réponse Y_{K1} (%) pour la composition1.

III.2.1.4. Validation du système

Le taux de l'extraction du bleu de méthylène pour la composition1 en utilisant le kérosène comme diluant a été validé en utilisant les valeurs optimales obtenues par le logiciel Minitab16, le résultat de l'expérience donne un rendement expérimental de 98,70%, proche de la valeur théorique 99,01% ce qui est jugé comme acceptable.

III.2.2. Composition 2: Gasoil-Span80-D2EHPA

III.2.2.1. Plan1: Étude préliminaire de l'influence de l'extraction du BM sur la rupture des émulsions

Afin de fixer les paramètres les plus importants dans l'extraction du bleu de méthylène en utilisant le gasoil comme diluant, deux plans de Box-Behnken ont été traités ; un premier plan préliminaire, étudie la stabilité des émulsions E/H/E au cours de l'extraction du BM, et pour cela et afin de vérifier les paramètres optimaux; le temps d'émulsification de 3 minutes, vitesse d'agitation de 250 tr/min, 7% d'extractant (D2EHPA), 5% de tensioactif (Span80), rapport volumique A/O de 1, ont été fixés. Le rapport volumique V_{ext}/V_{emul} , la concentration de la phase interne H_2SO_4 et la concentration de la phase externe contenant le colorant (tableau III-6), ont été suivis dans un premier plan de surface, combiné à une étude de stabilité (tableau III-7), pour voir l'influence de ces paramètres sur la stabilité des émulsions E/H/E au cours de l'extraction.

Tableau III-6. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés

Facteurs	Unités	Niveau		
		bas (-1)	moyen (0)	haut (+1)
V_{ext}/V_{emul}	-	2	3	4
H_2SO_4	mol/L	0,5	1	1,5
C_0	mg/L	20	50	80

Tableau III-7. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken

Ordre Standard	C ₀ ppm	H ₂ S O ₄ mol /L	Vext / Vemul	Y _{G0} (%) expérimental	Y _{G0} (%) théorique	R _{G0} (%) expérimental	R _{G0} (%) théorique
14	50	1	3	97,49	97,55	2,73	2,73
12	50	1,5	4	97,42	97,90	2,42	4,67
1	20	0,5	3	96,07	94,67	2,077	2,89
9	50	0,5	2	98,014	97,53	6,34	4,09
13	50	1	3	97,53	97,55	2,73	2,73
5	20	1	2	85,98	87,87	7,85	9,28
11	50	0,5	4	98,28	100,20	4,19	4,59
6	80	1	2	97,62	98,14	5,60	6,82
7	20	1	4	96,01	95,50	2,83	1,61
10	50	1,5	2	97,48	95,56	1,64	1,24
2	80	0,5	3	98,22	98,19	988	10,90
4	80	1,5	3	96,27	97,68	9,48	8,67
15	50	1	3	97,63	97,55	2,73	2,73
3	20	1,5	3	90,89	90,92	3,37	2,34
8	80	1	4	97,40	95,52	19,84	18,41

III.2.2.1.1. Étude des effets principaux

D'après les figures des effets principaux de l'extraction et de la stabilité, la concentration en bleu de méthylène affecte positivement sur l'extraction à des teneurs entre 20 et 50 ppm ; ce comportement s'explique par le gradient de concentration entre la phase réceptrice et la phase à traiter, en élevant la concentration en colorant, la force motrice augmente ce qui favorise l'élimination du polluant, mais cette élévation se limite à des teneur proches de 50 mg/L où la membrane sera saturée⁽⁸⁾⁽⁹⁾ et se stabilise entre 50 et 80 mg/L, mais par contre, a un effet négatif sur la stabilité à teneurs faibles (<20 ppm) et à des proportions élevées (>50 ppm). La

concentration de la phase interne H_2SO_4 , régit négativement sur l'extraction de 0,5 à 1,5 M, contrairement à la stabilité, en augmentant la concentration les émulsions sont plus stables dans ce domaine. Le rapport volume de la phase externe sur le volume de la phase émulsion (V_{ext}/V_{emul}) a un effet positif et faible sur l'extraction avec un taux d'élimination allant de 94,77 ($V_{ext}/V_{emul}=2$) à 97,28% ($V_{ext}/V_{emul}=4$). Comme dans les travaux effectués au paravent le rapport V_{ext}/V_{emul} n'a pas d'effet sensible sur la stabilité des émulsions E/H/E.

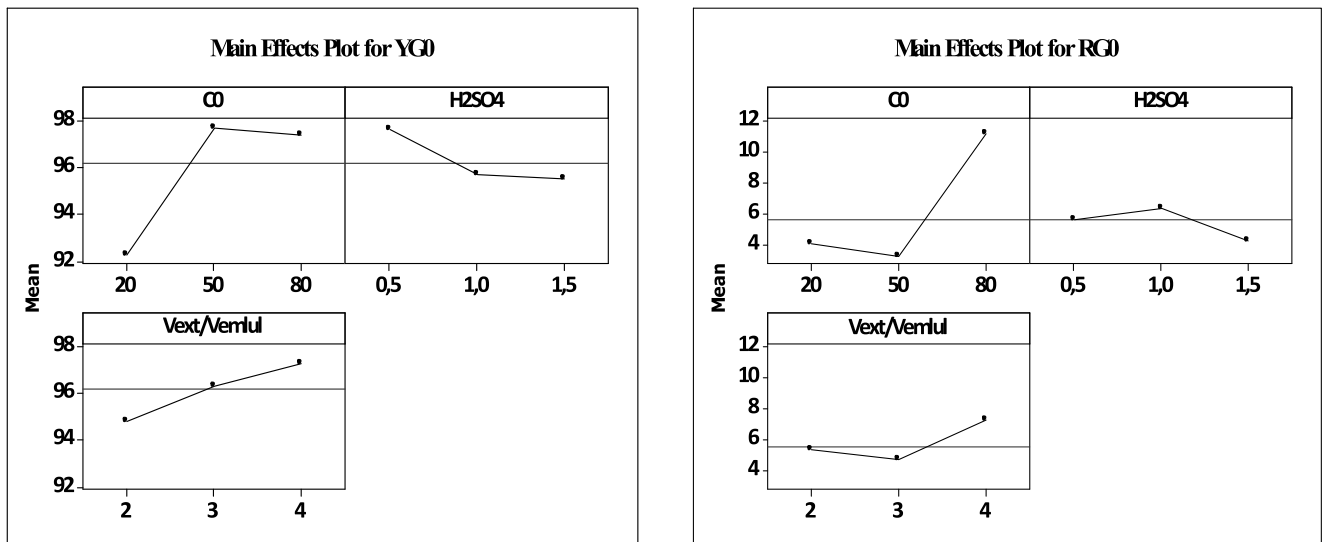


Figure III-11. Effets principaux pour l'extraction et la rupture

Avec Y_{G0} : est le taux d'extraction du BM en utilisant le Gasoil comme diluant dans le plans1,

R_{G0} : est le taux de rupture des émulsions au cours de l'extraction en utilisant le Gasoil comme diluant.

III.2.2.1.2. Étude des diagrammes d'interaction

Le diagramme des interactions de l'extraction et de la stabilité entre les trois facteurs étudiés tels que : colorant- H_2SO_4 , colorant- V_{ext}/V_{emul} , H_2SO_4 - V_{ext}/V_{emul} montre l'impact d'un facteur par rapport à un autre. Pour l'interaction de l'extraction colorant- phase interne, les deux concentrations 50 et 80 ppm réagissent de la même manière entre 0,5 et 1,5 M et donne une bonne extraction car l'augmentation de l'acidité de la phase interne, accroît le transfert d'ions H^+ et BM^+ par l'intermédiaire de l'extractant ⁽⁸⁾, en revanche les émulsions se déstabilisent à une concentration en polluant très élevée (80mg/L) entre 0,5 et 1,5M. D'après les interactions du colorant- V_{ext}/V_{emul} , la variation du rapport V_{ext}/V_{emul} n'est significative que si la concentration du polluant est faible car pour une 20 mg/L il y a une hausse considérable d'extraction entre 2 et 4%, pour les autres proportions, le taux d'élimination est élevé et stable dans ce domaine. Par rapport à la stabilité les concentrations supérieures (80 mg/L) donne un

taux de rupture de 18,4% à un rapport volumique de 4. Quant à la dernière interaction H_2SO_4 -Vext/Vemul, les trois concentrations de l'acide sulfurique ce rencontrent à un rapport de 4 et donne un taux d'enlèvement le plus élevé de 98,28%, les émulsions ont presque le même comportement pour l'intervalle 2-4 et les trois concentrations d'acide H_2SO_4 avec des taux de rupture inférieurs à 7%.

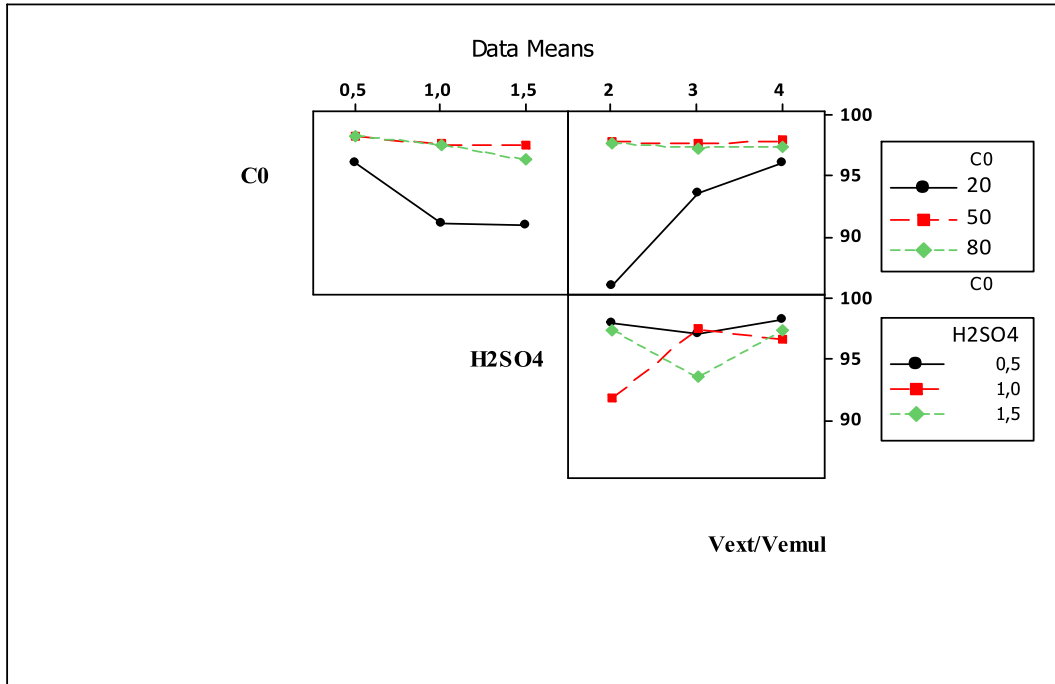


Figure III-12. Diagrammes des interactions pour l'extraction.

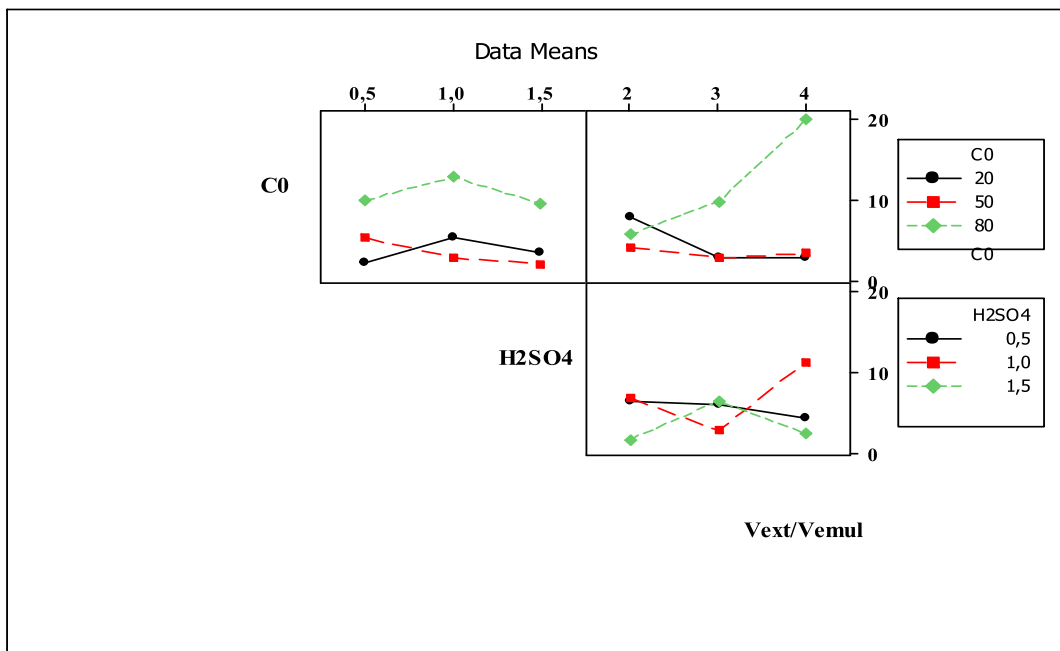


Figure III-13. Diagrammes des interactions pour la rupture.

III.2.2.1.3. Analyse de la variance ANOVA et la régression polynomiale

D'après les tableaux des effets des facteurs, seulement les interactions du colorant ont un effet sur l'extraction du bleu de méthylène et la stabilité de ces émulsions ($P < 0.05$), tel que: C_0 , $C_0 * C_0$, $C_0 * V_{ext}/V_{emul}$, bien que pour la stabilité l'effet est plus important.

Tableau III-8. Effets et coefficients estimés pour l'extraction Y_{G0} .

Terme	Coef	SE Coef	T	P
Constant	97,5525	1,1382	85,708	0000
C_0	2,5720	0,6970	3,690	0,014
H_2SO_4	-1,0664	0,6970	-1,530	0,187
V_{ext}/V_{emul}	1,2532	0,6970	1,798	0,132
$C_0 * C_0$	-2,8664	1,0260	-2,794	0,038
$H_2SO_4 * H_2SO_4$	0,6793	1,0260	0,662	0,537
$V_{ext}/V_{emul} * V_{ext}/V_{emul}$	-0,4307	1,0260	-0,420	0,692
$C_0 * H_2SO_4$	0,8066	0,9857	0,818	0,450
$C_0 * V_{ext}/V_{emul}$	-2,5641	0,9857	-2,601	0,048
$H_2SO_4 * V_{ext}/V_{emul}$	-0,0829	0,9857	-0,084	0,936

Tableau III-9. Effets et coefficients estimés pour la rupture R_{G0} .

Terme	Coef	SE Coef	T	P
Constant	2,7326	1,1791	2,318	0,068
C_0	3,5846	0,7220	4,965	0,004
H_2SO_4	-0,6962	0,7220	-0,964	0,379
V_{ext}/V_{emul}	0,9816	0,7220	1,359	0,232
$C_0 * C_0$	4,4274	1,0628	4,166	0,009
$H_2SO_4 * H_2SO_4$	-0,9570	1,0628	-0,900	0,409
$V_{ext}/V_{emul} * V_{ext}/V_{emul}$	1,8726	1,0628	1,762	0,138
$C_0 * H_2SO_4$	-0,4242	1,0211	-0,415	0,695
$C_0 * V_{ext}/V_{emul}$	4,8158	1,0211	4,716	0,005
$H_2SO_4 * V_{ext}/V_{emul}$	0,7337	1,0211	0,718	0,505

Les modèles polynomiaux du taux d'extraction du BM ainsi que le taux de rupture des émulsions E/H/E, qui relie la réponse avec leurs trois variables sont représentés en unités normales ou non codée, comme suit :

Taux d'extraction du BM en unités non codées :

$$Y_{G0} (\%) = 97,5525 + 2,5720 \times (C_0) - 1,0664 \times (H_2SO_4) + 1,2532 \times (V_{ext}/V_{emul}) - 2,8664 \times (C_0)^2 + 0,6793 \times (H_2SO_4)^2 - 0,4307 \times (V_{ext}/V_{emul})^2 + 0,8066 \times (C_0 * H_2SO_4) - 2,5641 \times (C_0 * V_{ext}/V_{emul}) - 0,0829 \times (H_2SO_4 * V_{ext}/V_{emul}) \quad (III-4).$$

Taux de rupture des émulsions en unités non codées :

$$R_{G0} (\%) = 2,7326 + 3,5846 \times (C_0) - 0,6962 \times (H_2SO_4) + 0,9816 \times (V_{ext}/V_{emul}) + 4,4274 \times (C_0)^2 - 0,9570 \times (H_2SO_4)^2 + 1,8726 \times (V_{ext}/V_{emul})^2 - 0,4242 \times (C_0 * H_2SO_4) + 4,8158 \times (C_0 * V_{ext}/V_{emul}) + 0,7337 \times (H_2SO_4 * V_{ext}/V_{emul}) \quad (III-5).$$

III.2.2.1.5. Optimisation

Cette étape consiste à choisir l'optimum des facteurs étudiés sur l'extraction et la stabilité avant de traiter le deuxième plan. Les résultats d'optimisation qui donnent un rendement d'extraction de 100 % et un taux de rupture de 0,5% avec une désirabilité de 1, sont respectivement, la concentration du polluant 50 ppm et 20 ppm, la concentration de la phase interne 0,5 M pour les deux et le rapport V_{ext}/V_{emul} 3,67 et 3,76, mais ce dernier résultat n'est pas économique, donc on cherche l'optimum de l'extraction en traitant d'autres paramètres.

III.2.2.2. Plan2: Études de l'extraction du BM dans les conditions optimales

Dans le deuxième plan on tient compte des résultats du premier plan, la concentration d'acide sulfurique a été fixée à 0,5 M, le volume de la phase à traiter a été augmenté jusqu'à 5 fois plus supérieur que le volume d'émulsion. La teneur du colorant a été variée de 10 à 50 ppm, l'extractant D2EHPA de 4 à 12% en masse et le tensioactif Span80 de 3 à 6% en masse (tableau III-10).

Tableau III-10. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés

Facteurs	Unités	Niveau		
		bas (-1)	moyen (0)	haut (+1)
SPAN80	%	3	4,5	6
D2EHPA	%	4	8	12
C ₀	mg/L	10	30	50

Tableau III-11. Rendements expérimentaux de l'extraction du BM selon un plan Box-Behnken

N°	SPAN80	D2EHPA	C ₀	Y _{G1} (%) pratique	Y _{G1} (%) théorique
1	4.5	8	30	96,98	96,81
2	4.5	12	50	97,46	98,09
3	3	4	30	91,20	91,92
4	4.5	4	10	93,92	93,28
5	4.5	8	30	97,04	96,81
6	3	8	10	93,56	93,48
7	4.5	4	50	96,90	95,93
8	6	8	10	96,17	95,92
9	3	8	50	96,69	96,93
10	4.5	12	10	95,04	96,01
11	6	4	30	93,59	94,47
12	6	12	30	96,45	95,73
13	4.5	8	30	96,41	96,81
14	3	12	30	96,43	95,55
15	6	8	50	97,12	97,21

où Y_{G1} est le taux d'extraction du BM en utilisant le Gasoil comme diluant dans le plan 2.

III.2.2.2.1. Analyse de la variance et les polynômes

L'analyse de la variance (ANOVA) a été effectuée pour un niveau de confiance de 90% car le niveau de 95% ne donne pas beaucoup d'information, donc le P doit être inférieur à 0,1 (P < 0,1), d'après le tableau III.12, deux facteurs sont significatifs pour l'extraction du bleu de méthylène, le D2EHPA avec P=0,023, la concentration de la phase externe C₀ avec P=0,025, les interactions entre les facteurs n'existent pas, il y a seulement l'effet double, du tensioactif SPAN80*SPAN80 (P=0,088) et de l'extractant D2EHPA*D2EHPA (P=0,078).

Le modèle polynomial du rendement de l'extraction pour les deux unités codées et non codées est le suivant :

○ Pour les unités Codées :

$$Y_{G1} (\%) = 96,8154 + 0,6813 \times (\text{SPAN80}) + 1,2215 \times (\text{D2EHPA}) + 1,1846 \times C_0 - 1,1691 \times (\text{SPAN80})^2 - 1,2253 \times (\text{D2EHPA})^2 + 0,2405 \times C_0^2 - 0,5920 \times (\text{SPAN80} \times \text{D2EHPA}) - 0,5417 \times (\text{SPAN80} \times C_0) - 0,1421 \times (\text{D2EHPA} \times C_0). \quad (\text{III-6})$$

○ ***Pour les unités non codées :***

$$Y_{G1} (\%) = 69,2542 + 6,46146 \times (\text{SPAN80}) + 2,02796 \times (\text{D2EHPA}) + 0,118611 \times (C_0) - 0,519580 \times (\text{SPAN80})^2 - 0,0765810 \times (\text{D2EHPA})^2 + 0,000601331 \times (C_0)^2 - 0,0986683 \times (\text{SPAN80} \times \text{D2EHPA}) - 0,0180563 \times \text{SPAN80} \times C_0 - 0,00177603 \times (\text{D2EHPA} \times C_0) \quad (\text{III-7}).$$

Tableau III-12. Effet et coefficients estimés pour la réponse rendement.

Terme	Coef	SE Coef	T	P
Constant	96,8154	0,6135	157,821	0,000
SPAN80	0,6813	0,3757	1,814	0,129
D2EHPA	1,2215	0,3757	3,252	0,023
C ₀	1,1846	0,3757	3,153	0,025
SPAN80*SPAN80	-1,1691	0,5530	-2,114	0,088
D2EHPA*D2EHPA	-1,2253	0,5530	-2,216	0,078
C ₀ * C ₀	0,2405	0,5530	0,435	0,682
SPAN80*D2EHPA	-0,5920	0,5313	-1,114	0,316
SPAN80* C ₀	-0,5417	0,5313	-1,020	0,355
D2EHPA* C ₀	-0,1421	0,5313	-0,267	0,800

III.2.2.2.2. Surface de réponse et de contours

Afin de déterminer les valeurs optimales des facteurs étudiés pour ce plan, les surfaces de réponses et de contours sont tracées en variant le tensioactif, l'extractant et la concentration du Bleu de méthylène à ces trois niveaux, donc on aura 3 surfaces de réponses pour chaque facteur, uniquement les surfaces de réponses qui donnent un rendement $Y_{G1} > 98,00\%$ (supérieur) sont pris en considération (figures III-14-21).

En premier, la variation de surfaces de réponses et de contours du D2EHPA en fonction du Span80 à 10, 30 et 50ppm a révélé que le graphe du 50 ppm donne la valeur la plus grande en rendement (Y_{G1}) qui se situe dans la zone ovale (grenat), car la force motrice entre la phase externe à traiter et la phase interne réceptrice, augmente en augmentant la concentration du polluant⁽¹⁰⁾.

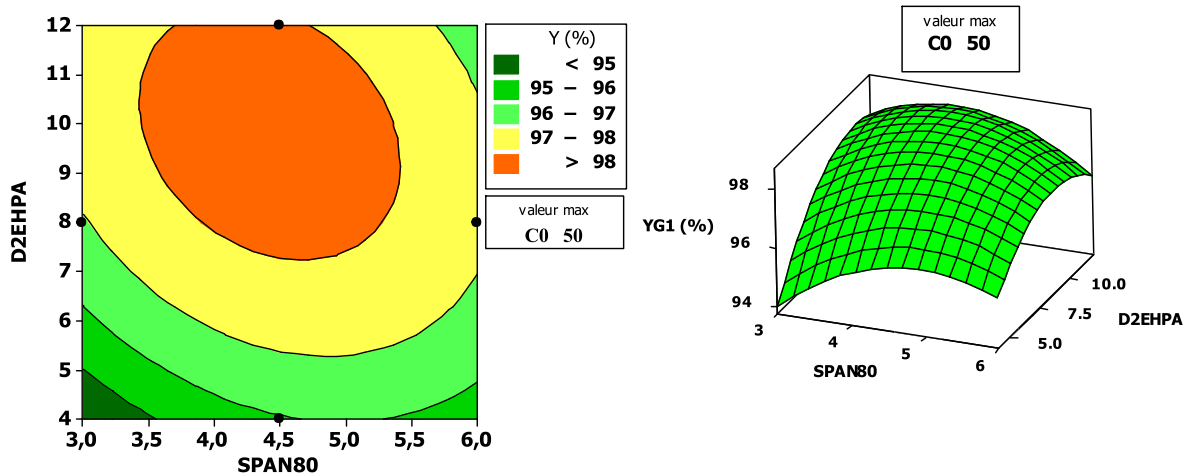


Figure III-14, Figure III-15. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{G1} (%) en fonction de D2EHPA-SPAN80 à C_0 max.

La concentration en bleu de méthylène en fonction du Span80 a été étudiée aux trois niveaux de l'extractant D2EHPA suivants : 4, 8, et 12. D'après les graphes de contour et de surface, le plus grand rendement d'extraction Y_{G1} (%) > 98,00 se situe dans deux niveaux, 12% et 8% en masse du D2EHPA, pour le niveau max, la concentration en surfactant.

D'après les résultats il y a un équilibre entre l'extractant et le tensioactif. Au niveau maximum du D2EHPA ; la concentration du Span80 est comprise entre $3,5 < \text{SPAN80} < 5,0$ (figures III-16 et 17). Par contre au niveau moyen du D2EHPA le tensioactif est situé entre $4 < \text{SPAN80} < 5,5$ (figures III-18 et 19), ces deux constituant se répartissent d'une façon homogène, car la couche interfaciale de l'émulsion ne doit pas être trop épaisse pour ne pas affecter l'extraction du colorant ⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾.

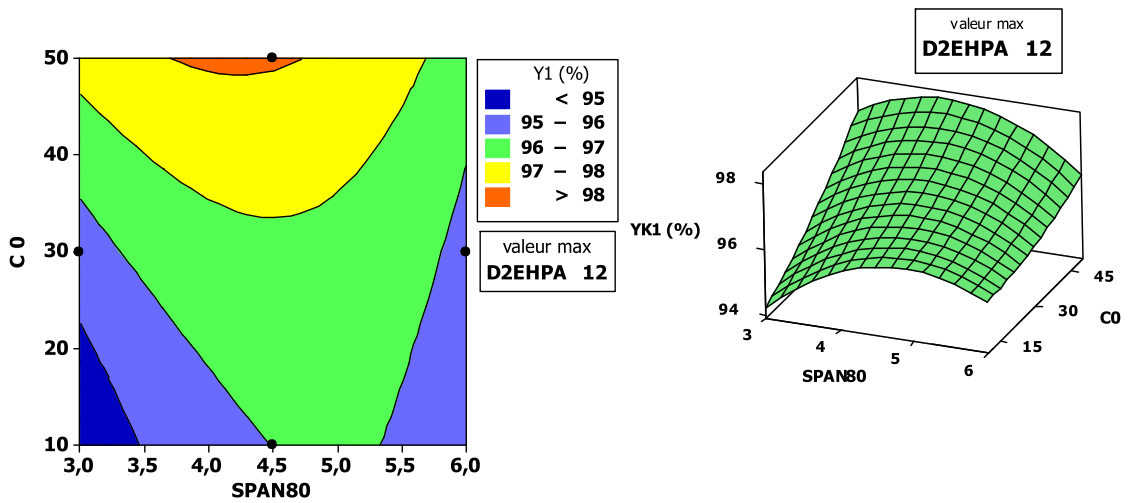


Figure III-16, Figure III-17. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{G1} (%) en fonction de C_0 - SPAN80 à D2EHPA max

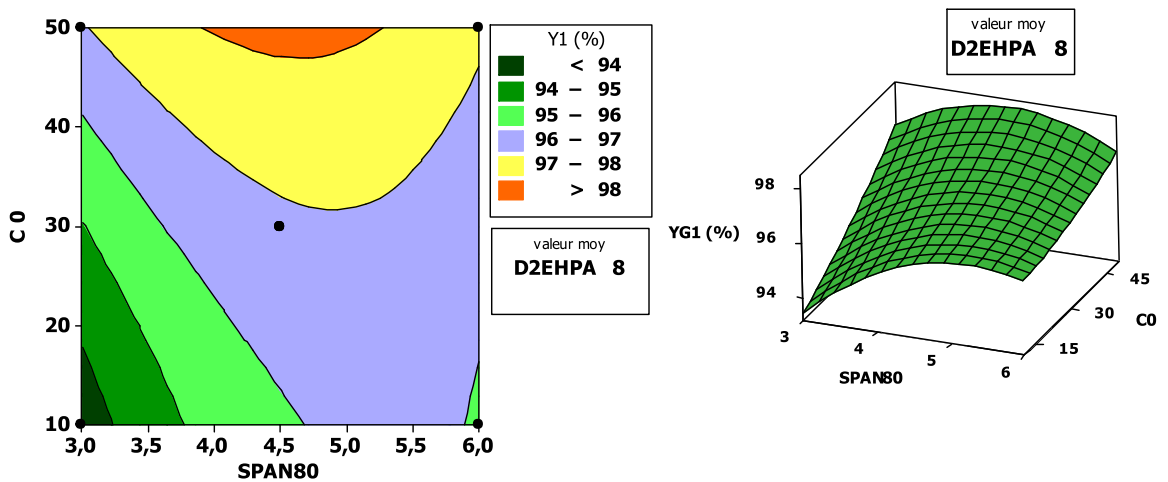


Figure III-18, Figure III-19. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{G1} (%) en fonction de C_0 - SPAN80 à D2EHPA moy.

De même, pour les graphes de réponse de Y_{G1} (%) du BM en fonction du D2EHPA en variant le Span80 à ces trois niveaux : 3 ; 4,5 et 6, au niveau moyen du Span80 l'extraction est meilleure, associée à une concentration du D2EHPA comprise entre 8-12% en masse et 45-50 ppm du colorant, 3% en masse du Span80 est insuffisant pour former la couche interfaciale et en plus 8% donne une émulsion trop épaisse⁽¹¹⁾ (figures III-19 et 21).

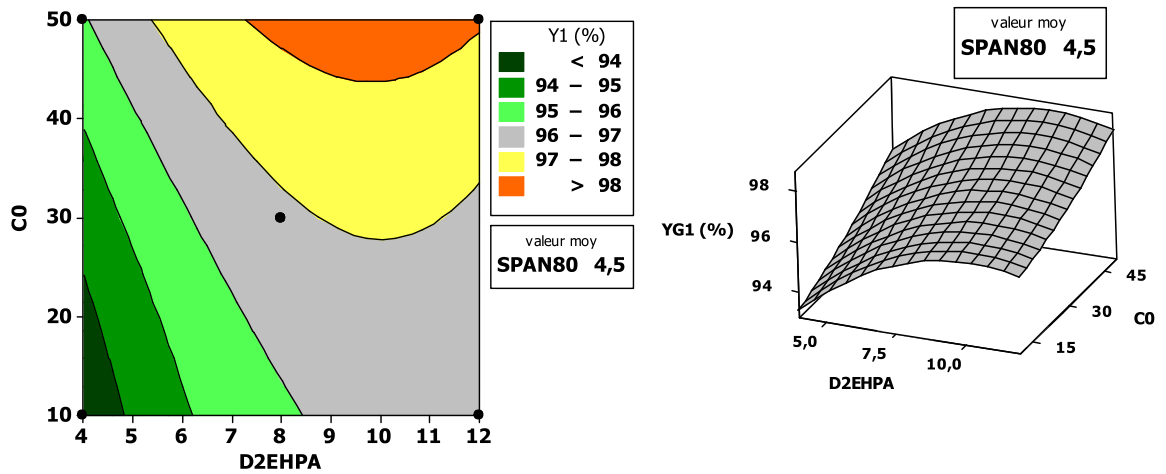


Figure III-20, Figure III-21. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{G1} (%) en fonction de C_0 - D2EHPA à SPAN80 max

III.2.2.2.3. Optimisation

Pour ce plan et afin d'atteindre un rendement d'extraction maximal, une contrainte a été imposée sur la quantité du tensioactif (SPAN80), la quantité de l'extractant (D2EHPA) et la concentration initiale de BM.

En optimisation, le rendement a été considéré comme une cible, avec un taux qui ne dépasse pas 99% (tableau III-13).

Tableau III-13. Critères de l'optimisation

Paramètre	Objectif	inférieur	Cible	Supérieur	Pondéral	Importer
$Y_{G1}(\%)$	Cible	98,00	98,20	100	1	1

Les résultats de l'optimisation des trois facteurs sont comme suit :

- **SPAN80 = 4,5 %** en masse,
- **D2EHPA = 7,85%** en masse et
- **$C_0 = 50$ ppm.**

La réponse prédite obtenue est égale à **98,2%** et elle est représentée sur la figure III-22. Et si on veut augmenter le taux d'extraction à **98,5 %** les valeurs d'optimisation seront (figure III-23) :

- **SPAN80 = 4,42 %** en masse,
- **D2EHPA = 9,81%** en masse et
- **$C_0 = 50$ ppm**

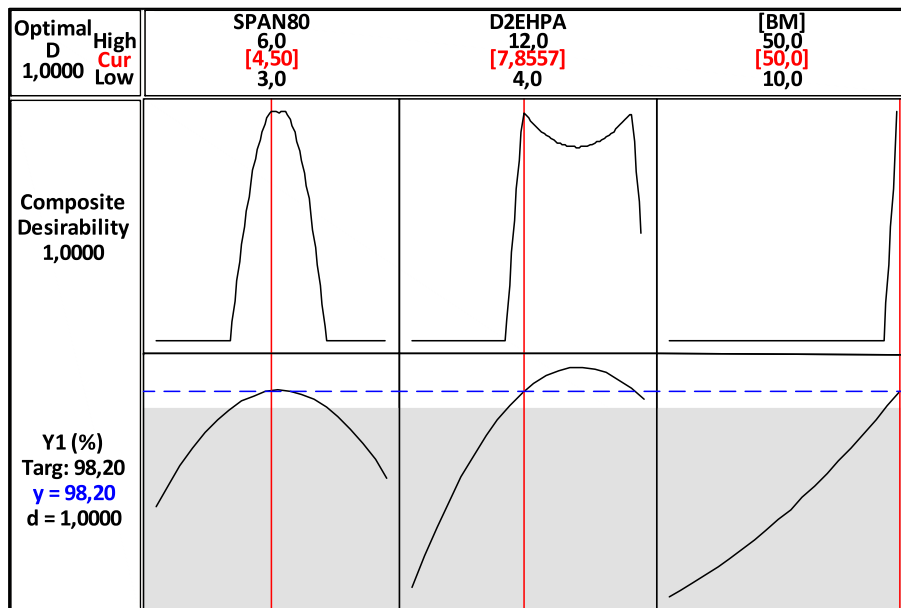


Figure III-22. Première optimisation de la réponse de pour la composition 2.

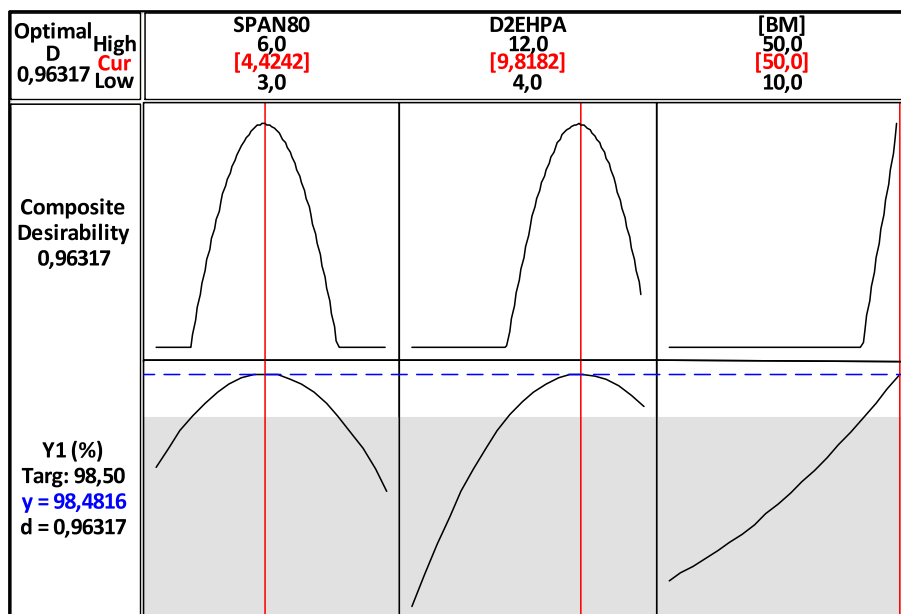


Figure III-23. Deuxième optimisation de la réponse de pour la composition 2.

III.2.2.2.4. Validation du système

Un essai expérimental a été effectué dans les conditions optimales a donné un rendement proche du théorique. En effet, les résultats donnent **97,50%** d'extraction du bleu de méthylène comparativement au résultat théorique (**98,20%**).

III.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU BM EN PRESENCE DU SEL PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN

Les eaux résiduaires chargées en matières colorantes, contiennent une quantité importante des divers sels employés comme fixateurs des colorants ou issus de la dégradation de ces derniers. La présence de ces éléments dans les effluents, affectent les moyens de traitement, car ils rentrent en compétition avec les matières à traiter. Pour cela la recherche d'un modèle d'extraction du bleu de méthylène en présence d'un ou d'un mélange de sels est nécessaire.

Ce plan examine l'influence des différents sels tels que : NaCl, Na₂SO₄ et le mélange (KCl+Na₂SO₄) dans l'extraction du BM. Les émulsions sont produites avec le même protocole et dans les mêmes conditions, la composition de ses émulsions sont : la phase organique : 6% en masse du Span80, 5-10 % en masse du D2EHPA et une concentration de 1 M d'une solution aqueuse de l'acide étudié. Les autres paramètres sont les mêmes que dans les compositions précédentes. Par conséquent, quatre paramètres opératoires ont été choisies comme variables indépendantes telles que : la concentration du colorant, la concentration de l'extractant D2EHPA, la phase interne acide (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄), et les différents sels déjà cités. Le nombre des expériences est optimisé par Box-Behnken à 27 essais (4 facteurs à 3 niveaux).

Le tableau III-14 regroupe les facteurs et domaines étudiés dans l'extraction du bleu de méthylène en présence du sel. D'après les résultats des expériences effectuées (tableau III-14), l'extraction du bleu de méthylène selon le plan de Box-Behnken a donné un rendement de 98,89% correspondant à la présence du sel Na₂SO₄ seul dans la solution.

Tableau III-14. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés

Facteurs	Unités	Niveau		
		bas (-1)	moyen (0)	haut (+1)
C ₀	ppm	10	30	50
Sels	--	(KCl+Na ₂ SO ₄)	NaCl	Na ₂ SO ₄
Acides	--	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
D2EHPA	%m	5	7,5	10

Tableau III-15. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken

Ordre standard	Ordre essai	Pt Type	Blocks	C0	sels	Acides	D2EHPA	YG2(%) pratique	YG2 (%) théorique
21	1	2	1	30	-1	0	5	89,31	91,25
18	2	2	1	50	0	-1	7,5	80,64	84,01
1	3	2	1	10	-1	0	7,5	80,24	77,34
13	4	2	1	30	-1	-1	7,5	80,35	79,18
20	5	2	1	50	0	1	7,5	85,00	83,38
5	6	2	1	30	0	-1	5	84,33	82,15
17	7	2	1	10	0	-1	7,5	64,97	70,016
7	8	2	1	30	0	-1	10	82,32	79,57
10	9	2	1	50	0	0	5	99,07	96,94
14	10	2	1	30	1	-1	7,5	90,83	88,53
2	11	2	1	50	-1	0	7,5	90,17	90,35
4	12	2	1	50	1	0	7,5	98,10	99,41
27	13	0	1	30	0	0	7,5	93,65	91,68
3	14	2	1	10	1	0	7,5	92,08	90,31
11	15	2	1	10	0	0	10	82,31	82,61
23	16	2	1	30	-1	0	10	82,64	84,12
22	17	2	1	30	1	0	5	96,47	98,41
12	18	2	1	50	0	0	10	87,92	86,82
16	19	2	1	30	1	1	7,5	93,16	92,50
15	20	2	1	30	-1	1	7,5	79,36	79,83
6	21	2	1	30	0	1	5	83,98	85,14
26	22	0	1	30	0	0	7,5	92,17	91,68
9	23	2	1	10	0	0	5	79,77	79,04
8	24	2	1	30	0	1	10	80,59	81,18
24	25	2	1	30	1	0	10	97,52	98,99
19	26	2	1	10	0	1	7,5	75,21	75,26
25	27	0	1	30	0	0	7,5	89,21	91,68

Où Y_{G2} est le taux d'extraction du bleu de méthylène en utilisant le gaoil comme diluant et en présence du sel dans la solution à traiter.

Le tracé de la droite des valeurs théoriques données par le logiciel en fonction des valeurs pratiques, montre une corrélation 0,9365 c'est à dire que les points sont raisonnablement répartis autour de la droite de régression, donc l'ajustement du modèle est presque parfait ou acceptable.

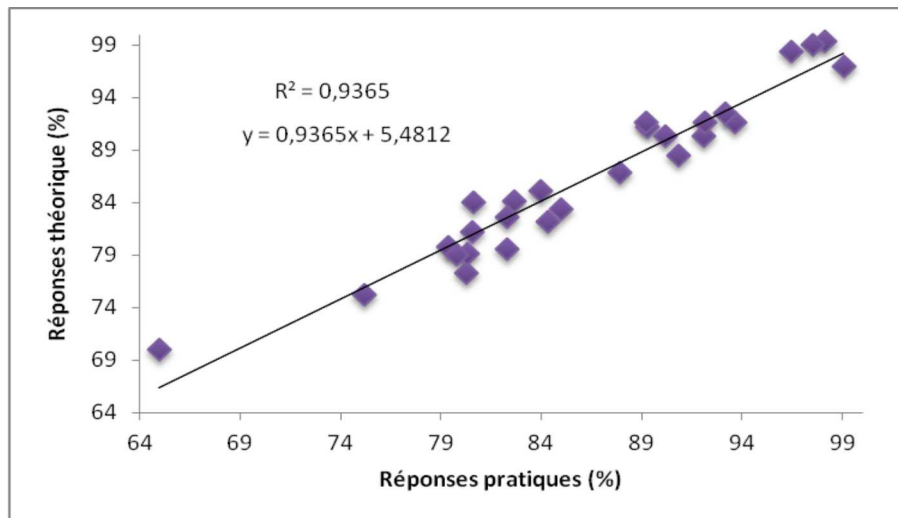
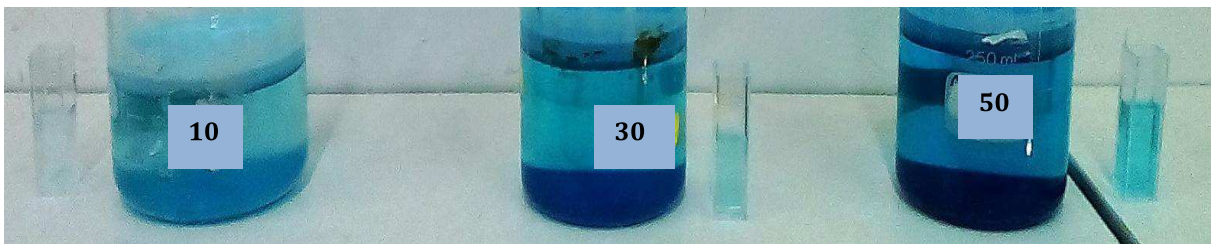


Figure III-24. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses.



L'effet du mélange des sels sur l'extraction de BM (formation du précipité).

III.3.1. Analyse de la variance ANOVA et modèle polynomial

L'analyse statistique des résultats est suivie par ANOVA dont le rôle est d'évaluer le modèle et ses facteurs, ainsi que la détermination de l'influence des paramètres étudiés sur la réponse et sur les autres paramètres (interactions) par la suite, trouvé les coefficients de l'équation qui constitue un polynôme de deuxième ordre.

L'analyse est effectuée à un niveau de confiance de 90%, montre une forte signification des termes du modèle avec $P=0000$, deux facteurs seulement ont une influence sur la réponse et qui sont la concentration initiale C_0 et le Sels, en plus les interactions $(C_0)^2$, $(Acide)^2$, $C_0 * D2EHPA$. L'analyse du R^2 prévue mesure: « comment un bon modèle prévoit la réponse étudiée », il faut que la différence entre le R^2 prévue et le R^2 ajustée soit proche de 20% (0,200) ⁽¹²⁾, dans notre

cas la différence du R^2 prévue (65,66%), et le R^2 ajusté (86,25%) est de 20,59%, donc l'ajustement est acceptable.

Tableau III-16. Effets et coefficients des unités codées estimés pour la réponse Y_{G2} .

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	91,6781	1,6889	54,284	0,000
C0	5,5266	0,8444	6,545	0,000
Sels	5,5064	0,8444	6,521	0,000
Acides	1,1541	0,8444	1,367	0,197
D2EHPA	-1,6357	0,8444	-1,937	0,077
C0*C0	-4,5829	1,2666	-3,618	0,004
sels*sels	2,2589	1,2666	1,783	0,100
Acides*Acides	-8,9266	1,2666	-7,047	0,000
D2EHPA*D2EHPA	-0,7399	1,2666	-0,584	0,570
C0*sels	-0,9798	1,4626	-0,670	0,516
C0*Acides	-1,4711	1,4626	-1,006	0,334
C0*D2EHPA	-3,4223	1,4626	-2,340	0,037
sels*Acides	0,8288	1,4626	0,567	0,581
sels*D2EHPA	1,9290	1,4626	1,319	0,212
Acides*D2EHPA	-0,3453	1,4626	-0,236	0,817

$$R^2 = 93,65\% \quad R^2 \text{ (prévue)} = 65,66\% \quad R^2 \text{ (ajusté)} = 86,25\%$$

Tableau III-17. Analyse de la variance de la réponse Y_{G2}

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	1514,91	1514,91	108,208	12,65	0,000
Linear	4	778,46	778,46	194,614	22,74	0,000
C0	1	366,53	366,53	366,526	42,84	0,000
Sel	1	363,84	363,84	363,839	42,52	0,000
Acide	1	15,98	15,98	15,983	1,87	0,197
D2EHPA	1	32,11	32,11	32,108	3,75	0,077
Square	4	659,00	659,00	164,751	19,25	0,000
C0*C0	1	64,12	112,01	112,015	13,09	0,004
sel*sel	1	139,91	27,21	27,215	3,18	0,100
Acide*Acide	1	452,05	424,98	424,983	49,67	0,000
D2EHPA*D2EHPA	1	2,92	2,92	2,919	0,34	0,570
Interaction	6	77,45	77,45	12,909	1,51	0,256
C0*sels	1	3,84	3,84	3,840	0,45	0,516
C0*Acides	1	8,66	8,66	8,657	1,01	0,334
C0*D2EHPA	1	46,85	46,85	46,848	5,48	0,037
sels*Acides	1	2,75	2,75	2,748	0,32	0,581
sels*D2EHPA	1	14,88	14,88	14,884	1,74	0,212
Acides*D2EHPA	1	0,48	0,48	0,477	0,06	0,817
Residual Error	12	102,68	102,68	8,557		
Lack-of-Fit	10	92,46	92,46	9,246	1,81	0,408
Pure Error	2	10,22	10,22	5,111		
Total	26	1617,59				

Les modèles polynomiaux du rendement de l'extraction pour les deux unités codées et non codées sont les suivants :

○ **Pour les unités non Codées :**

$$Y_{G2} (\%) = 55,9249 + 1,47711 \times (C_0) + 1,18912 \times (\text{Sel}) + 4,39683 \times (\text{Acide}) + 3,17473 \times (\text{D2EHPA}) - 0,0114572 \times (C_0)^2 + 2,25893 \times (\text{Sels})^2 - 8,9266 \times (\text{Acide})^2 - 0,118377 \times (\text{D2EHPA})^2 - 0,0489888 \times (C_0 \times \text{sels}) - 0,0735572 \times (C_0 \times \text{Acide}) - 0,0684457 \times (C_0 \times \text{D2EHPA}) + 0,828814 \times (\text{Sels} \times \text{Acide}) + 0,771586 \times (\text{Sel} \times \text{D2EHPA}) - 0,138136 \times (\text{Acide} \times \text{D2EHPA}) \quad (\text{III-8}).$$

○ **Pour les unités Codées :**

$$Y_{G2} (\%) = 91,6781 + 5,5266 \times (C_0) + 5,5064 \times (\text{Sels}) + 1,1541 \times (\text{Acides}) - 1,6357 \times (\text{D2EHPA}) - 4,5829 \times (C_0)^2 + 2,2589 \times (\text{sels})^2 - 8,9266 \times (\text{acide})^2 - 0,7399 \times (\text{D2EHPA})^2 - 0,9798 \times (C_0 \times \text{sels}) - 1,4711 \times (C_0 \times \text{Acides}) - 3,4223 \times (C_0 \times \text{D2EHPA}) + 0,8288 \times (\text{sels} \times \text{Acides}) + 1,9290 \times (\text{sels} \times \text{D2EHPA}) - 0,3453 \times (\text{Acides} \times \text{D2EHPA}) \quad (\text{III-9}).$$

III.3.2. Étude des effets principaux

Les effets principaux des différents paramètres étudiés dans l'extraction du bleu de méthylène en présence du sel ont été représentés dans la figure III.25. La concentration du polluant (C_0) montre un effet positif et fort entre 10-30 ppm et plus faible entre 30-50 ppm. La présence du sel chlorure de sodium ou le mélange (KCl et Na_2SO_4) influence l'extraction de la même manière. Par contre la présence du sel Na_2SO_4 seul dans les effluents n'a pas d'effet considérable sur l'extraction du colorant. Le changement de la solution acide (HCl, H_2SO_4 et H_3PO_4 respectivement) a une influence sur l'extraction, car quand le nombre de protons augmente l'extraction s'élève mais cette élévation se limite à l'acide sulfurique. La concentration de l'extractant n'a pas d'effet remarquable, surtout entre 7,5-10% en masse où la droite est parallèle.

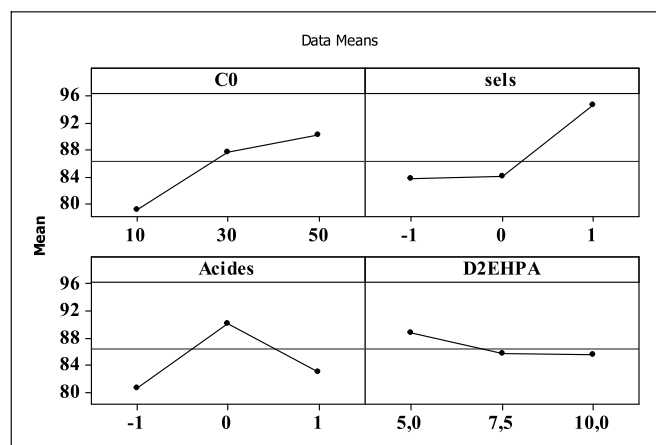


Figure III-25. Effets principaux pour l'extraction du BM en présence du sel .

- **Interprétation**

L'extraction augmente avec les effluents qui ont des concentrations élevées supérieures à 10ppm ($Y_{G2moy}=79,1\%$), jusqu'à 50 ppm où le taux de traitement est optimal ($Y_{G2moy}=90,15\%$), comme cela a été déjà démontré dans les plans précédents, l'augmentation de la concentration du polluant provoque une élévation du transfert des molécules du BM^+ (phase externe) contre les protons H^+ (phase interne). Certainement que la présence du sel affecte l'extraction, si les sels étaient un mélange de plusieurs types. Dans notre étude, la présence du Na_2SO_4 seul est bénéfique sur l'extraction avec une moyenne de 95%, car ce sel contient deux cations Na^+ ce qui favorise la force motrice en plus avec les cations BM^+ par rapport au chlorure de sodium $NaCl$ qui donne un seul cation Na^+ avec 84% du taux d'enlèvement seulement. En revanche le problème se pose dans le cas du mélange (KCl et Na_2SO_4) avec une moyenne d'extraction de 84%, cette dernière valeur s'égalise avec celle du chlorure de sodium ; cela est dû à la formation d'un sel insoluble, le sulfate de potassium K_2SO_4 qui se précipite avec une quantité considérable du bleu de méthylène. Les ions chlorures et les cations de sodium issus de cette ionisation ne restent pas seuls, ils forment le sel chlorure de sodium $NaCl$ prédominant et agissent comme seuls dans la solution, ce résultat confirme l'égalité des taux d'extraction du $NaCl$ seul le mélange KCl et Na_2SO_4 . La phase interne la plus efficace est la solution de l'acide sulfurique ($Y_{G2moy}=90\%$) car il libère 2 protons contre un proton de l'acide chloridrique ($Y_{G2moy}=80\%$). Mais malgré que l'acide phosphorique contient 3 protons dans sa molécule mais le taux d'extraction reste faible ($Y_{G2moy}=82\%$), ce comportement est dû au force d'ionisation de ces acides dans l'eau qui sont comme suit : HCl ($PK_{a1}=-7$ à -3), H_2SO_4 ($PK_{a1}=-7$, $PK_{a2}=1,88$) et H_3PO_4 ($PK_{a1}=2,10$ $PK_{a2}= 7,21$ $PK_{a3}= 12,32$).

III.3.3. Surfaces de réponses et de contours

Les surfaces de réponses et de contours sont étudiées en variant les quatre paramètres deux à deux dans les niveaux minimums, moyens et maximums. Chaque contour qui se traduit par une dégradation de couleur, représente une valeur de la réponse (en pourcentage) à chaque niveau. Ces surfaces nous permettent la recherche d'un optimum ou d'autres informations sur les facteurs en question. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à viser les régions où la réponse est optimale, par la suite envisager les régions pour lesquelles l'extraction a été établie en utilisant un mélange du sel (-1), car les rejets liquides textiles sont chargés de plusieurs types des sels. Seules les figures III-26-31 représentent les surfaces de contours et de réponses dans lequel l'extraction du colorant est optimale ($Y \geq 99-100\%$), le niveau bas n'apporte aucun rendement proche de 100%.

III.3.3.1. Cas 1 : Recherche d'un optimum

○ Niveau maximum

la première figure illustre les surfaces de contour de réponse de l'acide en fonction de la concentration C_0 , au niveau max du sel (Na_2SO_4) et l'extractant (10% en masse), indique que le meilleur rendement d'extraction est observé dans la région en mauve, quand la concentration du polluant varie entre 30-35 ppm en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme phase interne, les surfaces de contour de l'évolution de l'extractant en fonction de l'acide en présence du sel Na_2SO_4 et à 50 ppm du BM^+ , montre deux régions optimales $Y \geq 98-100\%$, $Y \geq 100\%$ en jaune et mauve respectivement. Le rendement de la région en jaune est obtenu quand l'extractant varie du 7 à 8,5% en masse et en employant H_2SO_4 , celle en mauve le D2EHPA varie de 5-7% en masse et l'acide dans le niveau moyen.

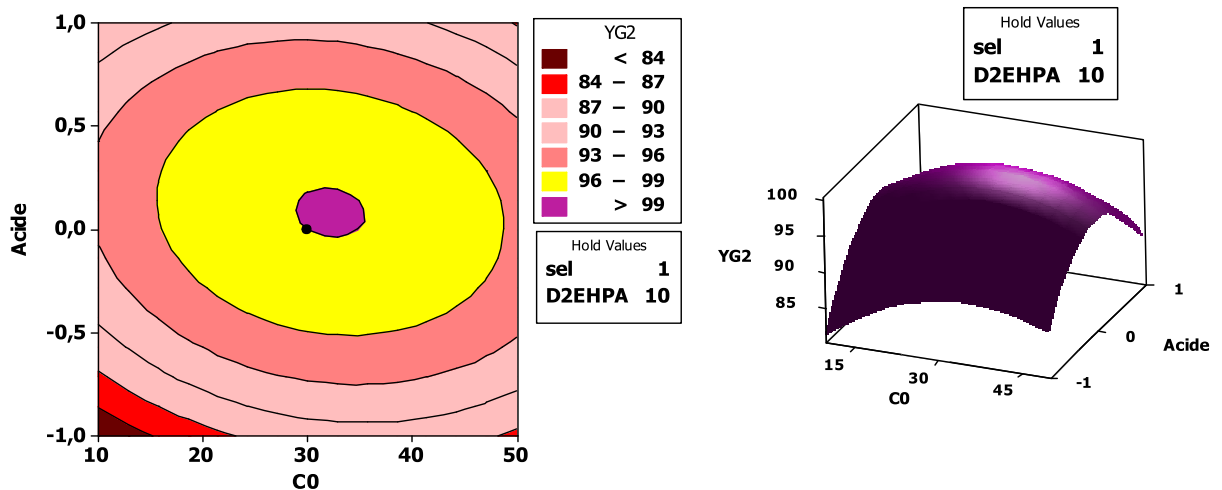


Figure III-26, Figure III-27. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{G2} (%) en fonction de C_0 – Acide aux sels et D2EHPA max.

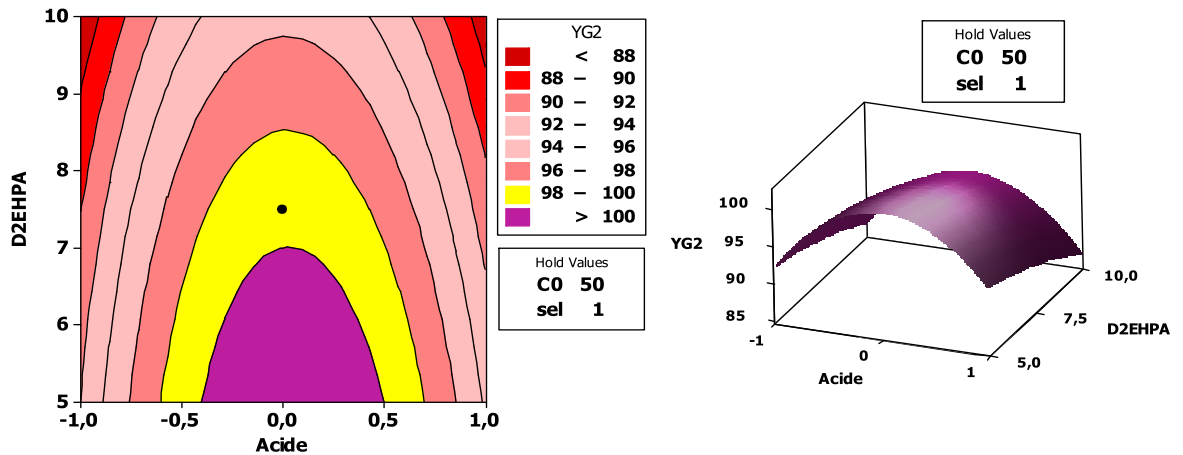


Figure III-28, Figure III-29. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{G2} (%) en fonction d'Acide – D2EHPA aux C_0 et sel max.

○ Niveau moyen

La figure suivante est la seule surface de contour à un niveau moyen (l'acide H_2SO_4 et 7,5% en masse du D2EHPA) où l'extraction est meilleure, la variation du sel en fonction de la concentration C_0 . La surface en jaune correspond à une valeur du Y_{G2} de 95-100% quand la concentration initiale du BM varie entre 20-50ppm et en présence du sel (0) ou sel (1), par contre une très petite surface en mauve correspond à un rendement d'extraction de 100%, est réalisable quand C_0 varie entre 35-48 mg/L et en présence du sel Na_2SO_4 seule.

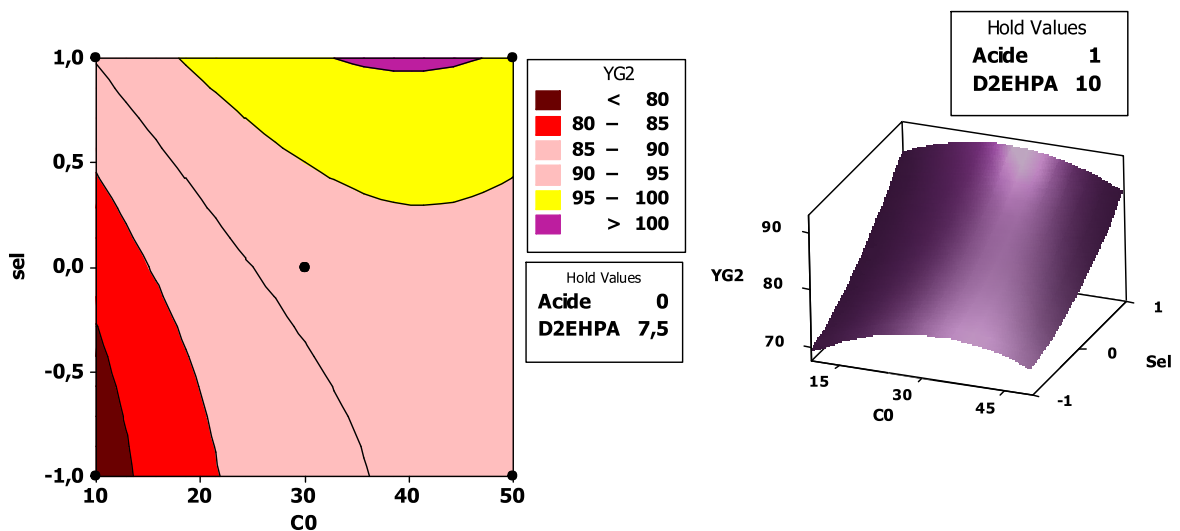


Figure III-30 , Figure III-31. Surface de contour et Surface de réponse du Y_{G2} (%) en fonction de C_0 – Sel aux Acide et D2EHPA moy.

III.3.4.1.1. Optimisation

Réussir une extraction c'est la recherche des conditions optimales pour atteindre un rendement de 100%, ces conditions sont traitées par le logiciel minitab16 suivant un nombre de réponses pratiques organisées auparavant. Dans notre cas, pour une désirabilité de 1,0000 une concentration de 50 mg/L sera traitée en utilisant l'acide sulfurique comme phase interne avec 5% en masse seulement de l'extractant D2EHPA et si le sel Na_2SO_4 est présent seul dans les effluents liquides chargés en colorant.

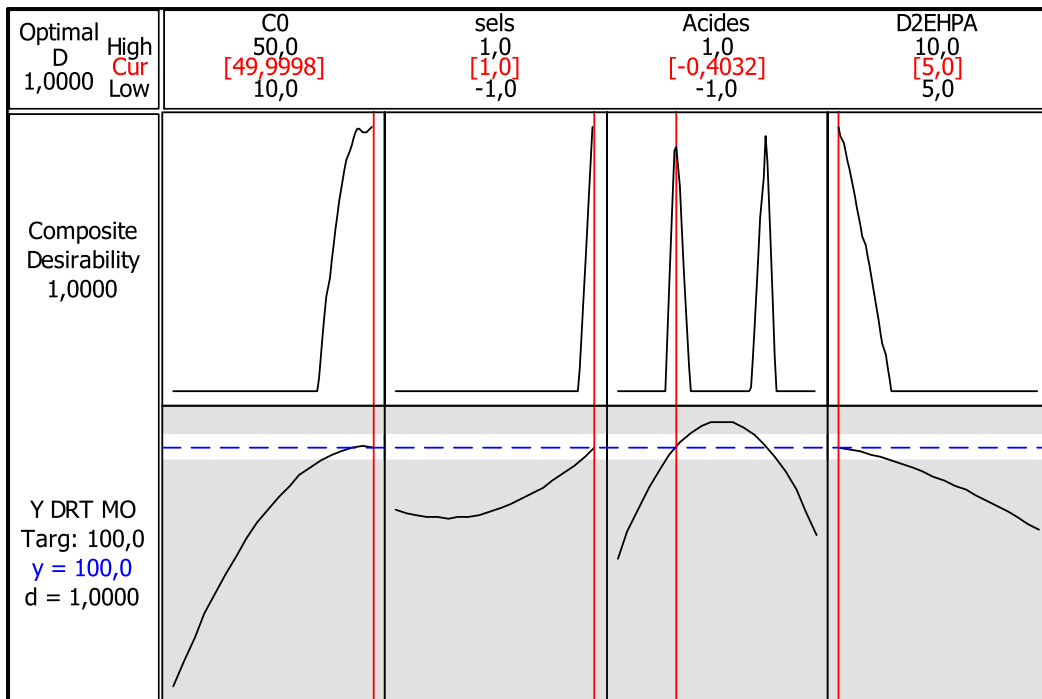


Figure III-32. L'optimisation de la réponse du bleu de méthylène en présence du sel.

III.3.3.2. Cas 2 : la recherche d'un optimum dans un mélange des sels

D'après la figure III-33 le cercle entouré dans la région mauve représente le rendement d'extraction le plus grand lorsque un mélange des sels est présent dans la solution. On peut atteindre 95% d'enlèvement du colorant, si la concentration initiale du BM varie entre 35-50 ppm, en utilisant l'acide sulfurique comme phase interne et 7,5% en masse du D2EHPA.

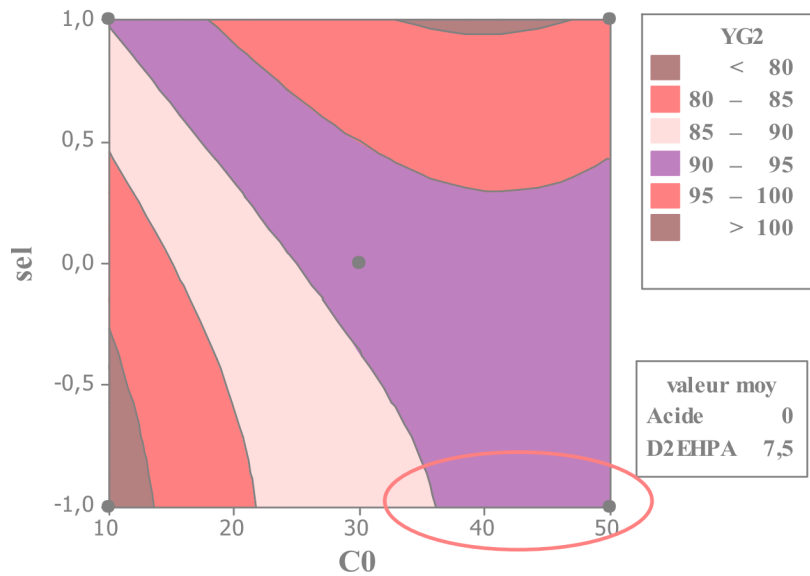


Figure III-33. Surface de contour du Y_{G2} (%), sel en fonction de C_0 aux Acide et D2EHPA moy

III.3.3.2.1. Optimisation

En fixant les valeurs obtenues dans les surfaces de contours précédant comme suit : $C_0=50\text{ppm}$, sel (-1), acide (0), D2EHPA (7,5% en masse), pour une désirabilité de 1,000, le rendement d'extraction pour ces conditions est de 96% avec la valeur corrigée de 5,3% en masse d'extractant, ce rendement est très bon, si en tient compte des additifs en plus, que le colorant.

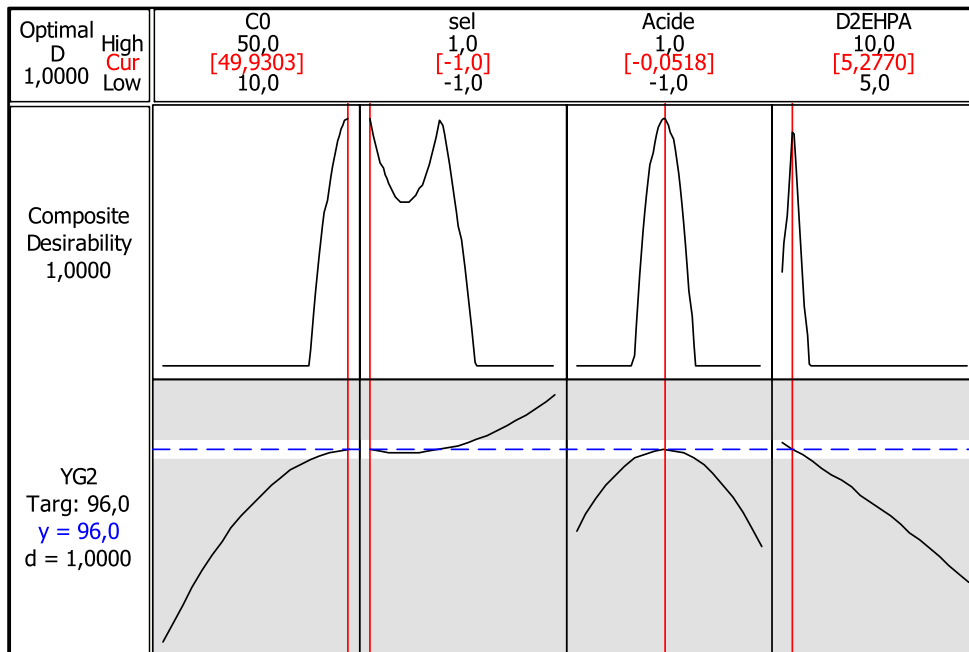


Figure III-34. L'optimisation de la réponse du BM en présence d'un mélange du sel.

Conclusion

Le traitement d'un effluent simulé contenant du bleu de méthylène comme polluant cationique coloré a passé par plusieurs épreuves pour conquérir à un bon rendement d'extraction dans les conditions les plus favorables des émulsions (chapitre précédent). Chaque épreuve qui consiste à un plan de surface Box-Behnken, utilise 3 à 4 facteurs chacun. Le premier plan avec la composition 1 de la membrane (Kérosène-Span80-D2EHPA), a donné un bon rendement validé à 99% d'extraction, ainsi qu'une bonne corrélation du modèle ($R^2 = 98,22\%$). Le deuxième plan préliminaire et les plans qui suivent emploient la composition 2 (Gasoil-Span80-D2EHPA). Le second plan est une vérification des paramètres qui influencent la stabilité des émulsions au cours de l'extraction, comme résultat 100% d'enlèvement a été trouvé pour 50 ppm du BM et 0,5M d' H_2SO_4 pour un effluent 4 fois plus grand que l'émulsion. Economiquement on a augmenté le rapport V_{ext}/V_{emul} jusqu'à 5 pour les plans qui suivent ; le troisième plan similaire au premier avec les facteurs étudiés, a donné un taux d'enlèvement du colorant validé à 97,5%. Le dernier plan de ce chapitre a utilisé tous les résultats des plans précédents ; cette fois-ci le sel est le paramètre le plus important dans cette étape car l'effluent réel généralement le contient. En plus la concentration du polluant, le taux d'extractant, les différents types de la phase interne ont été traités ; le résultat de ce plan a révélé un ajustement ($R^2 = 66\%$) noté acceptable vu que la présence du sel a influencé négativement l'extraction surtout dans le cas d'un mélange du sel ($KCl + Na_2SO_4$), le taux a été optimisé dans ces conditions jusqu'à 96% pour 50 ppm du BM, 5% en masse du D2EHPA et en utilisant l'acide sulfurique comme phase interne.

Références

1. **Guiza, S et Bagane, M.** *Etude cinétique de l'adsorption du rouge de congo sur une bentonite.* Tunisie : Ecole national d'ingénieur de Gabes, Zrig 6029, Recçu le 28 janvier 2012, accepté le 23 novembre 2012.
2. **Seifried, H, et al.** *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.* Lyon FRANCE : International Agency for Research on Cancer, 1999. p. 1597. Vol. 71.
3. **Averbuch- Pouchot, M T et Durif, A.** *Topicsin phosphate chemistry.* s.l. : World Scientific Publishim, 1996. Vol. 21.
4. **Lacroix, Marie.** *Etude de l'effet modérateur de sels sur la réaction sodium-eau, pour le lavage d'assemblages de combustible irradiés issus de réacteurs à caloporteur sodium, Thèse de doctorat.* Paris : Université Pierre et Marie Curie, 2014.
5. *Rapport Officiel de prévention de la pollution dans l'industrie textile dans la région méditerranéenne, Centre d'activités régionales pour la production propre (CAR/PP).* Espagne : s.n., septembre 2002.
6. **Gareth, A L, Didier, M et Roger, P-T-L.** *pharmceutical designe.,* [éd.] Marcel Dekker. New York : s.n., 1999.
7. **Ruppert, M, Draxler, J et Marr, R.** *Liquid-membrane-permeation and its experiences in pilot-plant and industrial scale.* s.l. : sep.sci Technol, 1988. pp. 1659-1666. Vol. 23.
8. **Djenouhat, M, et al.** *Ultrasonication -assisted preparation of water -in-oil emulsion and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane part.permeation and stripping.* s.l. : Journal of separation and Purfication Technology, 2008. pp. 231-238. Vol. 63.
9. **Daâs, A et Hamdaoui, O.** *Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane.* s.l. : Journal of Hazardous Material, 2010. pp. 973-981. Vol. 178.
10. **Chiha, M, Samar, MEH et Hamdaoui, O.** *Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM).* s.l. : Journal of Desalination, 2006. pp. 69-80. Vol. 194.
11. **Djenouhat, M, et al.** *Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane.Part membrane stability.* s.l. : Separation Purfication Technology, 2008. pp. 636-41. Vol. 62.
12. **Norsati, S, Jayakumar, N S et Hashim, M A.** *Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using responce surface methology.* s.l. : Journal of Desalination, 2011. pp. 286-290. Vol. 266.

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DE L'EXTRACTION D'UN MÉLANGE DE COLORANTS, CATIONIQUE (BLEU DE MÉTHYLÈNE) ET ANIONIQUE (ACIDE ORANGE G) PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN

Dans le but de rapprocher notre travail à un effluent réel, un mélange de deux colorants un anionique (Acide orange 10) et l'autre cationique (bleu de méthylène) avec possibilité d'existence de différents sels a été examiné dans ce chapitre.

IV.1. PRÉPARATION DE L'ÉMULSION STABLE

Dans la présente étude, un mélange binaire de deux colorants, un cationique et l'autre anionique (bleu de méthylène et l'acide orange) a été extrait en deux étapes par suite d'impossibilité d'extraire ce type de mélange en une seule application. La première étape consiste à enlever le colorant cationique et la deuxième à extraire le colorant anionique, le reste du mélange sera analysé afin de connaître la quantité des colorants qui reste en solution. Les conditions opératoires des émulsions cationiques sont les mêmes trouvées dans les chapitres précédents, la stabilité des émulsions anioniques destinées à l'extraction de l'acide orange 10 sera optimisée avant d'aborder l'extraction du mélange.

IV.1.1. Matériel et réactifs

➤ Réactifs

Les substances utilisées dans la production des émulsions E/H/E et l'extraction du bleu de méthylène sont les mêmes que celles indiquées dans les chapitres précédents. Pour l'extraction de l'acide orange 10, la phase organique est constituée du SPAN 80 (mono oléate de sorbitane), employé comme surfactant, l'Aliquat336 comme extractant dissous dans le Gasoil (mazout). La phase interne ou dispersée est constituée d'une solution de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

Aliquat336 : C'est un sel d'ammonium quaternaire (*tricapryl methyl ammonium chloride*), insoluble dans l'eau, stable chimiquement, visqueux sans couleur (1500 mPa.s), sa formule chimique est $C_{25}H_{54}NCl$, une masse molaire de 404,16g/mol, de densité 0,884 g/cm³. Il est un excellent transporteur de soluté, sous sa forme ionique $[R_3NCH_3]^+Cl^-$, utilisé en extraction par solvant pour purification ou récupération des complexes ioniques suivants: cadmium, cobalt, molybdène, fer, les terres rares, tungstène, uranium, vanadium et le zinc (1).

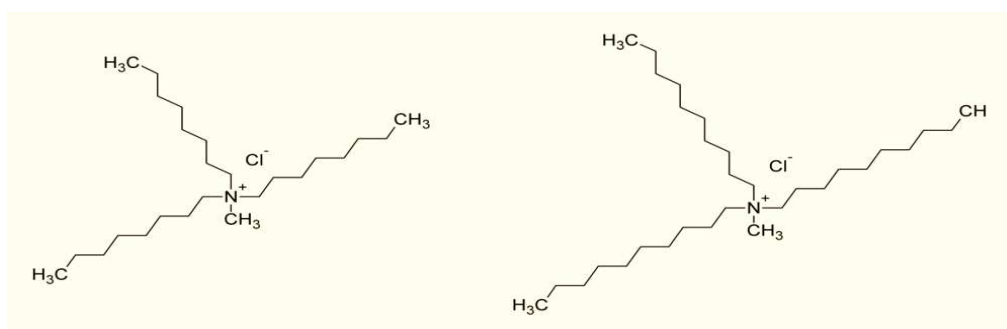


Figure IV-1. Structure de l'Aliquat 336.

- **NaOH (hydroxyde de sodium)** pur est appelé **Soude Caustique**, dans les conditions normales, elle est sous la forme solide et cristalline. C'est un corps chimique minéral de formule NaOH et qui est à température ambiante un solide ionique, de masse molaire de 39,99 g/mol, masse volumique de 2,1 g/cm³, solubilité dans l'eau à 20°C de 1090 g/L, ses propriétés chimiques sont liées à l'ion OH⁻ qui est une base forte.
- **Acide orange G** est un colorant acide appelé aussi orange acide10 ou sel disodique de l'acide 1.3 naphthalène di-sulfonique 7- hydroxy 8- phenylazo, acidal fast Orange EGG. Il appartient à la famille des azoïques, d'apparence poudre orange foncée, de masse moléculaire de 452,38 g/mol, sa formule chimique est C₁₆H₁₂N₂O₇S₂.2Na. Il est Soluble complètement dans l'eau et une solubilité de 50 g/L dans l'éthanol, insoluble dans les autres solvants organiques. Le groupe moléculaire aromatique complexe le rend plus stable et plus difficile à biodégrader dans les conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire de monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre et d'azote ⁽²⁾. Il est utilisé dans 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. En revanche, c'est un composé très toxiques, mutagène, cancérigène et provoque plusieurs maladies⁽³⁾.

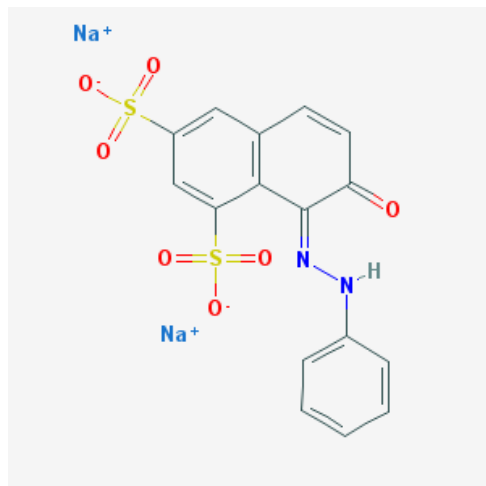


Figure IV-2. Structure de l'acide orange 10

- *Le Bleu de Méthylène* (voir chapitre précédant)
- *Le chlorure de potassium KCl et le sulfate de potassium* (décrit dans le chapitre précédent)

➤ **Matériels**

Les émulsions anioniques et cationiques ont été préparées avec le même protocole expérimental décrit dans les chapitres 2 et 3. Après une étude de leur stabilité, les conditions optimales pour les deux émulsions sont regroupées dans le tableau IV-1.

IV.1.2. Étude de la stabilité de la membrane anionique 2

Les émulsions ont été étudiées en tenant compte de 4 paramètres importants qui sont : le temps d'émulsification (3-5 min), la concentration de la phase interne (NaOH) à 0,1- 0,3- 0,5N, la concentration de l'extractant (Aliquat336) à 4- 6- 8- 10 % en masse, la concentration du tensioactif (Span80) à 6- 8 % en masse. Seules les expériences citées au tableau IV.2, ont donné des résultats favorables, pour les autres essais de 8% et 6% en masse d'extractant il n'y pas eu de formation d'émulsions, malgré que le tensioactif est de 8% en masse.

Tableau IV-1. Conditions optimales pour l'extraction.

paramètres	Conditions optimales pour la membrane 1	Conditions optimales pour la membrane 2
Temps d'émulsification (min)	3	4
Vitesse d'agitation (tr/mn)	250	250
Rapport volumique O/A	(12mL/12mL)	1
Concentration de la phase interne (M)	0,5	0,3
Rapport volumique V_{ext}/V_{emul}	5 (120mL/24mL)	5
Concentration du Span80 (%)	6	6
Concentration du 1 D2EHPA (%) et 2 Aliquat336	8	4

Tableau IV-2. Les essais expérimentaux de la stabilité des émulsions anioniques

Essais	Concentration Span80 (%)	Concentration Aliquat336 (%)	Concentration NaOH (N)	Temps d'émulsification (min)	taux de rupture (%)
1	8%	4%	0,1	5	5,77
2	8%	4%	0,5	3	15,65
3	6%	4%	0,5	5	48,13
4	6%	4%	0,1	3	20,94
5	6%	4%	0,3	3	32,57
6	8%	4%	0,3	3	22,15

➤ Discussion

L'émulsion la plus stable est celle de l'essai avec seulement 5,77%, mais ce résultat est défavorable pour l'extraction avec une concentration de la phase interne de 0,1N, en plus 5 minutes d'émulsification est un temps peu économique. Les conditions optimales pour la stabilité et l'extraction en même temps sont données au tableau IV-1.

IV.1.3. Étude de l'extraction du colorant (acide orange10)

Avant d'aborder l'extraction du mélange, une étude préliminaire sur l'extraction de l'acide orange 10 a été effectuée à une concentration de 50 ppm et en présence d'un mélange du sel (1g KCl et 1g Na₂SO₄, dans 200 mL de solution), à différentes concentrations de la phase interne NaOH (0,5N ; 1N ; 1,5N) et de l'extractant Aliquat336 (4 ; 6 ; 8 % en masse), le pH de la solution est de 2,7.

Les résultats sont interprétés par l'étude de diagramme de surface de réponse et de contour (Figure. IV.3 et Figure. IV.4). D'après le diagramme de contour, le meilleur taux d'extraction de l'acide orange10 est situé dans la zone orange (90- 95%) à la limite inférieure de la phase interne (0,5-0,75 N) et de l'extractant (4% en masse), à la limite supérieure de l'extractant (8% en masse), dans la zone rouge (supérieur à 95%) à 0,5N de NaOH et 4%en masse d'Aliquat336. Dans la prochaine étude, la concentration d'extractant Aliquat336 a été fixée à 4% en masse, la concentration de la phase interne a été retenue à 0,3N car à des concentrations supérieures, l'acide orange10 change de coloration et devient brun sous l'effet de l'oxydant OH⁻, ce qui rend difficile de suivre l'extraction du mélange, d'où la longueur d'onde ne sera pas fixée et varie entre 445-480 nm.

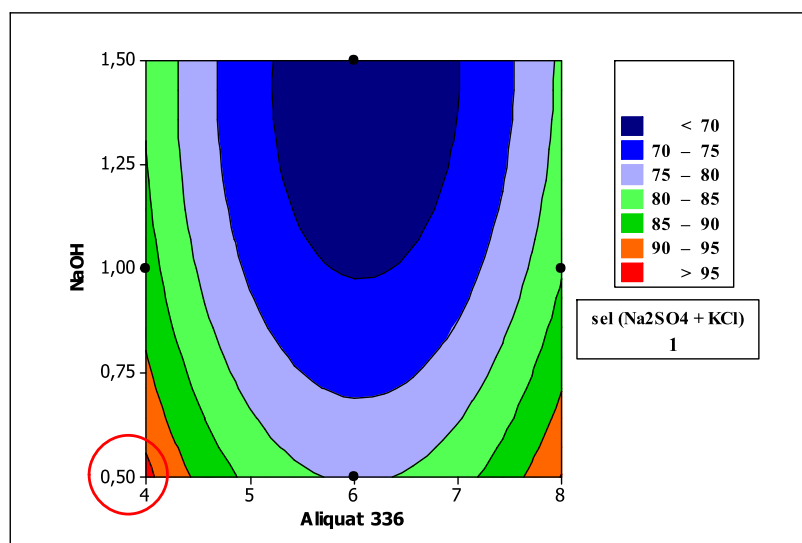


Figure IV-3. Surface de contour du $Y_{AO}(\%)$ en fonction de NaOH – Aliquat336

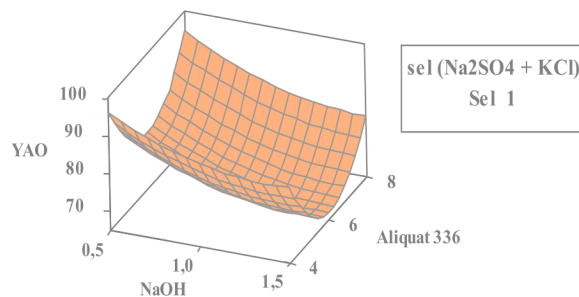


Figure IV-4. Surface de réponse $Y_{AO}(\%)$ en fonction de NaOH – Aliquat336

IV.2. ÉTUDE DE L'EXTRACTION DU MÉLANGE BINAIRE (BM ET AO 10)

Le mélange binaire du colorant cationique et anionique, sera extrait en suivant les étapes suivantes :

1. Préparation de la solution à traiter : on prépare la solution avec 120 mL du mélange des deux colorants à des volumes égaux et à des concentrations étudiées, on ajoute le mélange du sel (0,5g de chlorure de potassium et 0,5g du sulfate de potassium) en homogénéisant bien la solution à l'aide d'un agitateur.
2. Extraction du colorant 1 (BM) avec la membrane1 : après 15 minutes de contact, on sépare la solution avec une ampoule à décantée et elle sera traitée en deuxième étape.
3. Extraction du colorant 2 (AO10) avec la membrane2 : on égalise le pH à des valeurs étudiées avec l'ajout de l'acide sulfurique, après 15 minutes de contact, on prélève un échantillon de la solution finale et on détermine la quantité des deux colorants restante.

IV.2.1. Détermination de la longueur d'onde maximale et la courbe d'étalonnage du mélange

La longueur d'onde maximale de chaque colorant est obtenue avec un mélange de différentes concentrations (voir tableau IV.3), en supposant que le sel ajouté dans la solution n'influence pas l'absorbance car il est en faible quantité (0,5g KCl et 0,5g Na₂SO₄, dans 120 mL de la

solution) et la majorité du sel sera extrait avec le colorant. Les différentes courbes d'étalonnage du bleu de méthylène et l'acide orange10 obtenues, sont représentées dans les figure IV-6, figure IV-7 respectivement.

Tableau IV-3. Longueurs d'ondes optimales du mélange

Concentration du mélange BM+ AO (en ppm)	λ_{\max} BM (nm)	Absorbances BM	λ_{\max} AO (nm)	Absorbances AO
1+1	667	0,119	484	0,054
2+2	667	0,160	484	0,076
4+4	668	0,282	484	0,126
6+6	668	0,390	484	0,179
8+8	--	--	484	0,227
10+10	670	0,580	484	0,274
20+20	672	1,07	484	0,531
0+10	-	-	484	0,449
10+0	665	1,713	-	-

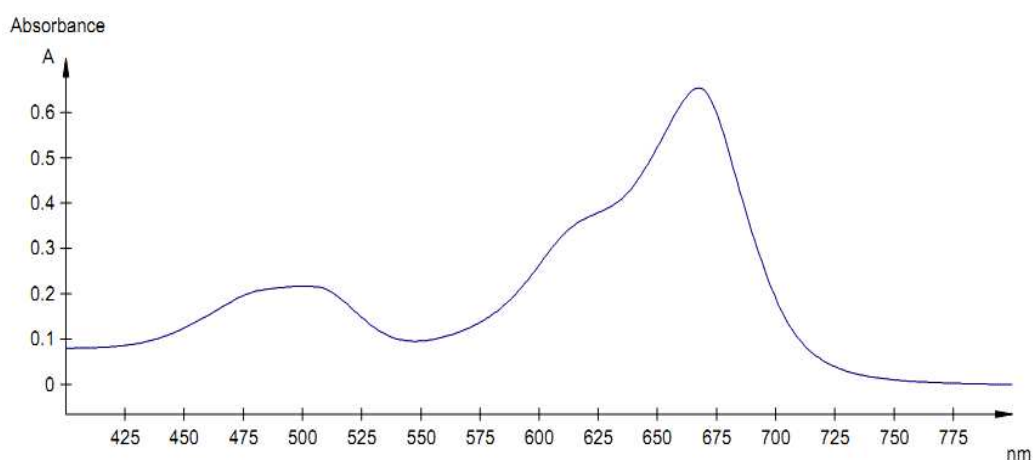


Figure IV-5. Spectre d'absorption UV-Visible du mélange (BM, AO10)

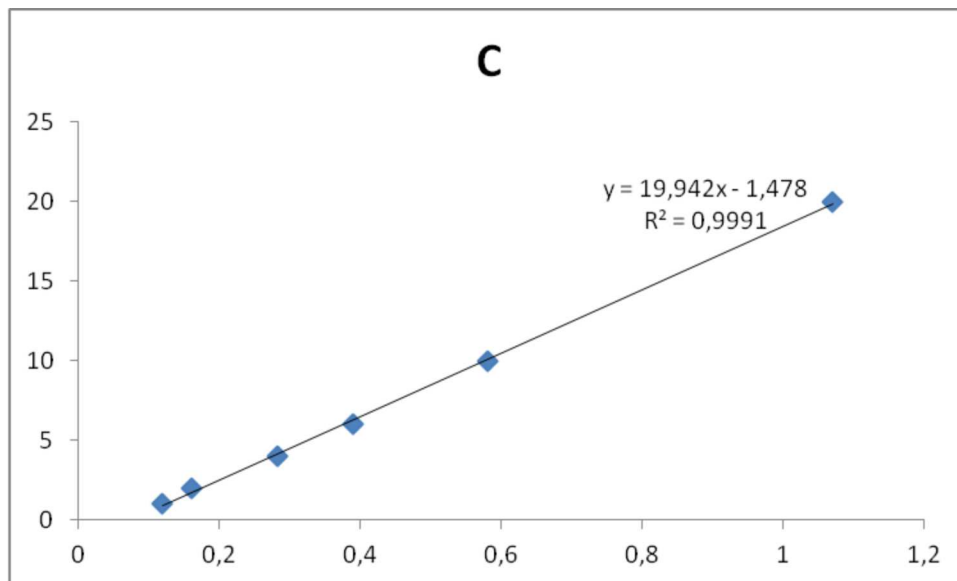


Figure IV-6. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

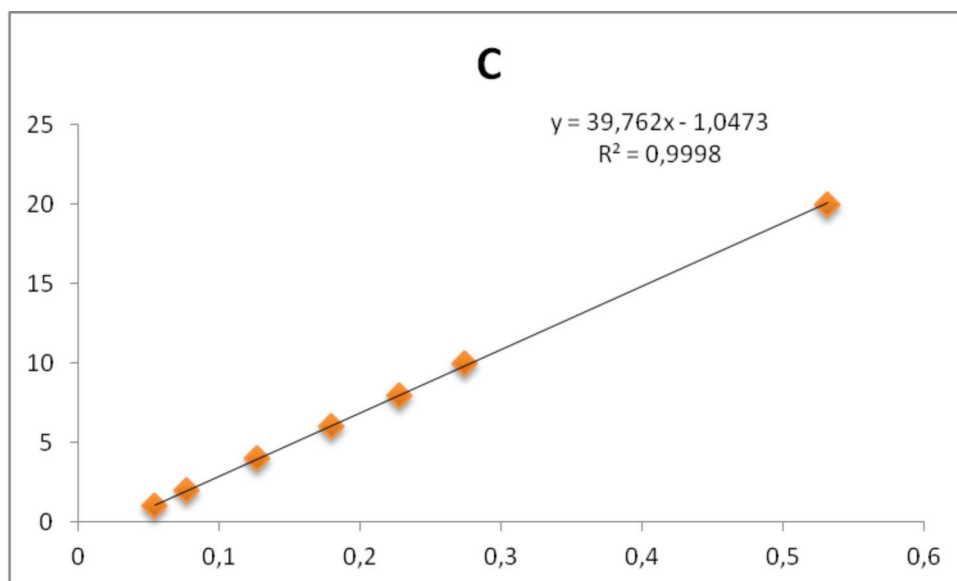


Figure IV-7. Courbe d'étalonnage d'Acide orange10

IV.2.2. Taux d'extraction du mélange binaire

Les échantillons prélevés après 15 minutes de la deuxième étape, seront dosés avec un spectrophotomètre 6705 UV/VIS JANWAY, la quantité extraite de chaque colorant est calculée en utilisant la formule générale suivante :

$$Y (\%) = \left[1 - \left[\frac{(C_{fext} \times V_{fext})}{(C_{0ext} \times V_{0ext})} \right] \right] \times 100 \quad (IV-1)$$

V_{0ext} : le volume initial de la phase externe

V_{fext} : le volume final de la phase externe

C_{0ext} : la concentration initiale du BM

C_{fext} : la concentration final du BM










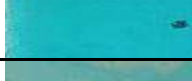





IV.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DU BM PAR LE PLAN DE SURFACE BOX-BEHNKEN

L'optimisation de l'enlèvement des deux colorants (BM+AO10) se fait en tenant compte de deux rendements finaux Y_{BM} et Y_{AO} en appliquant le plan de surface Box-Behnken sur trois paramètres, la concentration du colorant1, la concentration du colorant 2 et le pH de la phase externe de la deuxième étape de l'opération. Les résultats montrent une bonne extraction du BM (**97,9596%**) pour AO10 (**98,54%**), (voir tableau ci-dessous).

Tableau IV-4. Facteurs et domaines étudiés codés et non codés

Facteurs	Unités	Niveau		
		bas (-1)	moyen (0)	haut (+1)
$C_{0\text{ BM}}$	Ppm	10	30	50
$C_{0\text{ AO}}$	Ppm	10	30	50
pH_{ext}	--	1,5	2	2,5

Tableau IV-5. Rendements expérimentaux de l'extraction selon un plan Box-Behnken

OrdreS td	C ₀ BM	C ₀ AO	pH ext	Y _{BM} pratique (%)	Y _{BM} théorique (%)	Y _{AO} pratique (%)	Y _{AO} théorique (%)	Couleur finale
14	30	30	2	83,93	83,9323	96,86	96,86	
12	30	50	2,5	78,75	76,3809	83,80	80,95	
1	10	10	2	84,57	84,3542	88,60	84,84	
9	30	10	1,5	86,80	89,1761	98,54	101,39	
13	30	30	2	83,93	83,93	96,86	96,86	
5	10	30	1,5	71,18	69,02	86,26	87,17	
11	30	10	2,5	92,96	93,75	50,83	52,85	
6	50	30	1,5	89,47	90,04	96,59	94,86	
7	10	30	2,5	71,79	71,22	58,43	60,17	
10	30	50	1,5	78,19	77,39	88,18	86,16	
2	50	10	2	97,96	95,01	90,59	89,48	
4	50	50	2	90,17	90,38	95,33	99,09	
15	30	30	2	83,93	83,93	96,86	96,86	
3	10	50	2	56,87	59,82	86,98	88,09	
8	50	30	2,5	89,25	91,41	69,03	68,12	

Avec Y_{BM} , Y_{AO} : sont les taux d'extraction du bleu de méthylène et l'acide orange10 dans le mélange respectivement.

Le tracé de la droite des réponses théoriques données par le logiciel en fonction des réponses pratiques donne une corrélation de 0,9726 pour le BM et 0,9793 pour l'AO10 c'est à dire que les points sont raisonnablement répartis autour de la droite de régression donc l'ajustement du modèle est acceptable.

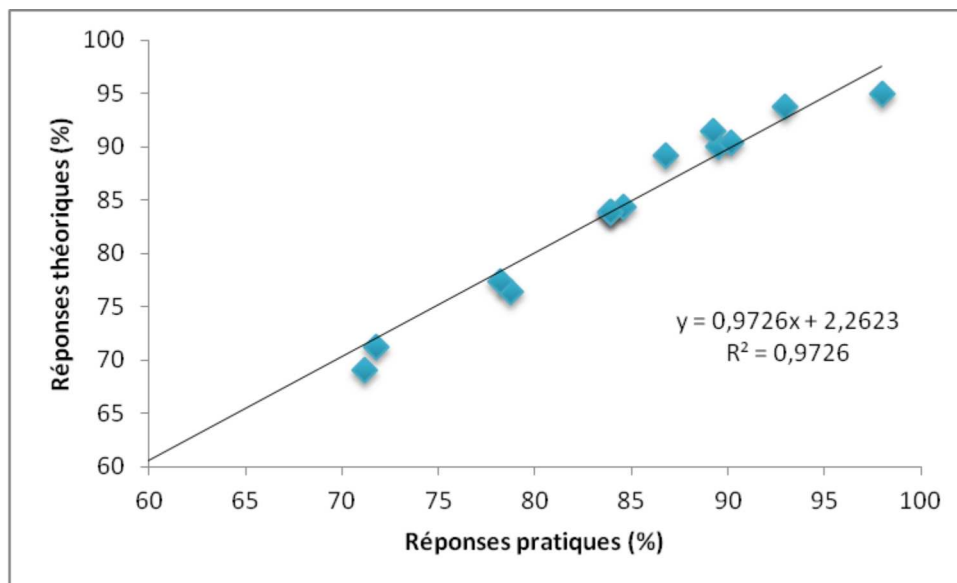


Figure IV-8. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées pour l'extraction de BM dans le mélange.

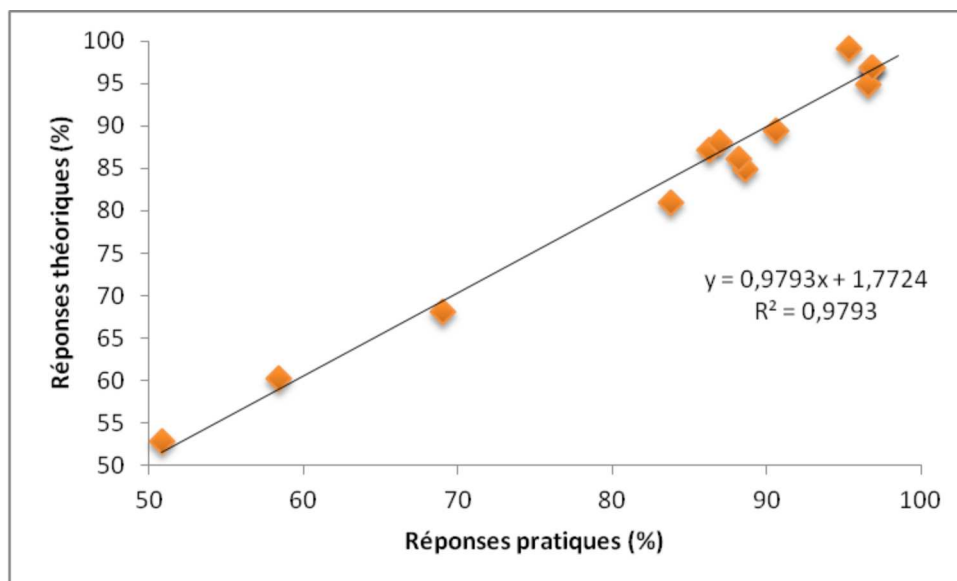


Figure IV-9. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées pour l'extraction d'AO10 dans le mélange.

V.3.1. Analyse de la variance ANOVA et le modèle polynomial du mélange

L'analyse statistique des résultats est suivie par ANOVA dont le rôle est d'évaluer le modèle et ses facteurs, ainsi que la détermination de l'influence des trois paramètres étudiés sur les rendements d'extraction du BM et de l'AO10 séparément, l'interférence des paramètres

(interactions) et par la suite, trouver les coefficients de l'équation qui constitue un polynôme de deuxième ordre.

➤ **Bleu de méthylène**

L'analyse qui est effectuée à un niveau de confiance de 90%, montre une forte signification des termes du modèle avec $P=0000$; deux facteurs uniquement ont une influence sur la réponse et qui sont : C_{0BM} , C_{0AO} et l'interaction $C_{0BM} * C_{0AO}$. La différence du R^2 prévue (56,21%), et le R^2 ajusté (92,34%) est de 36,12%, donc 60% des expériences du modèle sont applicables.

Tableau IV-6. Effets et coefficients des unités codées estimés pour la réponse Y_{BM}

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	83,9323	1,633	51,390	0,000
C0 BM	10,3041	1,000	10,302	0,000
C0 AO	-7,2874	1,000	-7,286	0,001
pH ext	0,8898	1,000	0,890	0,414
C0 BM*C0 BM	-2,6449	1,472	-1,797	0,132
C0 AO*C0 AO	1,1064	1,472	0,752	0,486
pH ext*pH ext	-0,8628	1,472	-0,586	0,583
C0 BM*C0 AO	4,9770	1,414	3,519	0,017
C0 BM*pH ext	-0,2077	1,414	-0,147	0,889
C0 AO*pH ext	-1,3975	1,414	-0,988	0,369

➤ **L'Acide orange10**

L'analyse qui est effectuée à un niveau de confiance de 90%, montre une forte signification des termes du modèle avec $P=0000$, tous les facteurs ont une influence sur l'enlèvement de l'AO10 C_{0BM} ($P=0,026$), C_{0AO} ($P=0,050$) et pH_{ext} ($P=0,000$), et les interactions suivantes : $C_{0BM} * C_{0BM}$, $pH_{ext} * pH_{ext}$ et $C_{0AO} * pH_{ext}$. La différence du R^2 prévue (66,82%), et le R^2 ajusté (94,19%) est de 27,37%, donc l'ajustement est acceptable.

Tableau IV-7. Effets et coefficients des unités codées estimés pour la réponse Y_{AO}

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	96,8640	2,047	47,311	0,000
C0 BM	3,9099	1,254	3,119	0,026
C0 AO	3,2165	1,254	2,565	0,050
pH ext	-13,4362	1,254	-10,717	0,000
C0 BM*C0 BM	-4,6223	1,845	-2,505	0,054
C0 AO*C0 AO	-1,8627	1,845	-1,009	0,359
pH ext*pH ext	-14,6622	1,845	-7,945	0,001
C0 BM*C0 AO	1,5905	1,773	0,897	0,411
C0 BM*pH ext	0,0663	1,773	0,037	0,972
C0 AO*pH ext	10,8351	1,773	6,111	0,002

Les modèles polynomiaux du rendement de l'extraction par rapport aux unités non codées pour le BM et L'AO10 sont les suivants :

○ **Pour le bleu de méthylène**

$$Y_{BM} (\%) = 60,1486 + 0,580199 \times (C0_{BM}) - 0,624118 \times (C0_{AO}) + 20,4005 \times (pH_{ext}) - 0,00661226 \times (C0_{BM})^2 + 0,00276609 \times (C0_{AO})^2 - 3,45137 \times (pH_{ext})^2 + 0,0124426 \times (C0_{BM} * C0_{AO}) - 0,0207698 \times (C0_{BM} * pH_{ext}) - 0,139747 \times (C0_{AO} * pH_{ext}). \quad (IV-2)$$

○ **Pour l'Acide Orange 10**

$$Y_{AO} (\%) = -40,2806 + 0,756306 \times (C0_{BM}) - 1,84609 \times (C0_{AO}) + 175,019 \times (pH_{ext}) - 0,0115558 \times (C0_{BM})^2 - 0,00465667 \times (C0_{AO})^2 - 58,6490 \times (pH_{ext})^2 + 0,00397620 \times (C0_{BM} * C0_{AO}) - 0,00662700 \times (C0_{BM} * pH_{ext}) + 1,08351 \times (C0_{AO} * pH_{ext}). \quad (IV-3)$$

IV.3.2. Étude des effets principaux du mélange

Les figures des effets principaux montrent les paramètres qui ont un effet positif ou négatif sur l'extraction du mélange, de la première figure des effets (figure IV-10), on constate que la concentration initiale du BM influence positivement, par contre la concentration initiale d'AO10 influence négativement sur l'extraction du premier colorant.

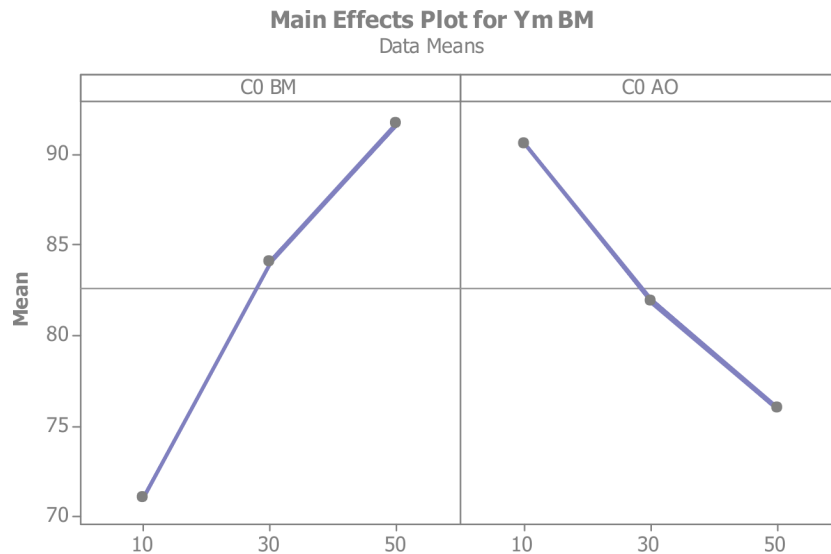


Figure IV-10. Effets principaux pour l'extraction du BM dans le mélange.

Pour l'extraction du deuxième colorant, la concentration initiale d'AO10 a un effet positif et faible, la concentration initiale du BM a un effet positivement faible entre 10-30 ppm et pas d'effet entre 30-50 ppm, le pH de la phase externe du deuxième colorant n'influence pas trop entre 1,5-2 mais par contre entre 2-2,5 a un effet négative considérable (voir figure IV-11).

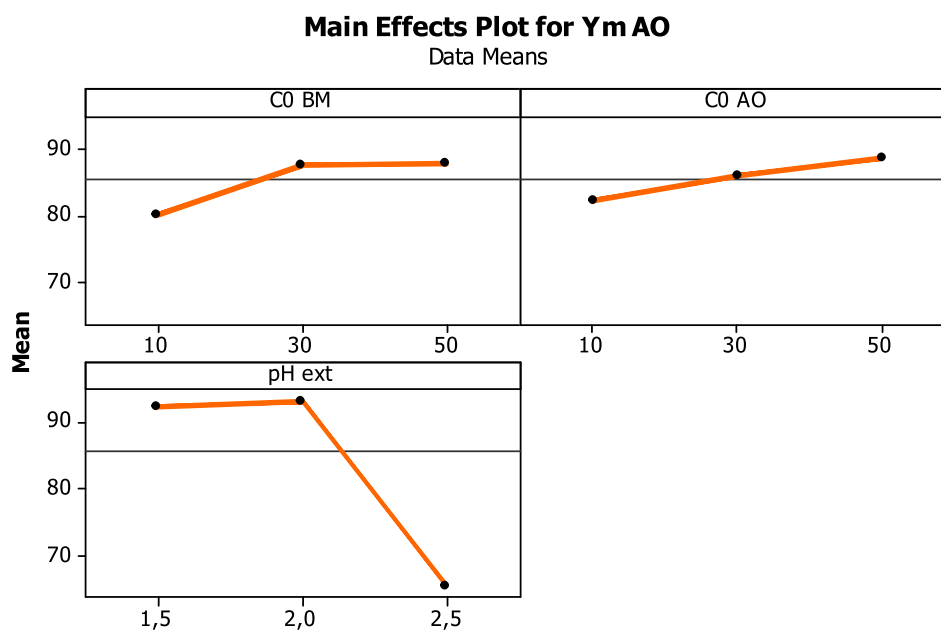


Figure IV-11. Effets principaux pour l'extraction du BM dans le mélange

IV.3.3. Étude des diagrammes des interactions

Dans le diagramme des interactions de l'extraction du BM (figure IV-12), il ya une absence des interactions entre la concentration initiale du BM et celles d'AO10, cela indique que la présence d'acide orange10 avec le bleu de méthylène n'influence pas l'extraction de ce dernier dans les trois niveaux de concentration. Dans le diagramme des interactions de l'extraction d'AO10 (figure IV-13), l'impact de la concentration du BM sur la concentration d'AO10 est remarquable entre [10-30 ppm [et] 30-50 ppm] d'AO10 dans les trois niveaux du BM, l'impact a été signalé entre le pH entre les bornes et C_{0BM} entre 30-50 ppm. L'impact a été enregistré entre le pH dans les bornes 1,5-2,0 et C_{0AO} dans les bornes 10-30 ppm, entre le pH dans les bornes 2,0-2,5 et C_{0AO} dans les bornes 30-50 ppm.

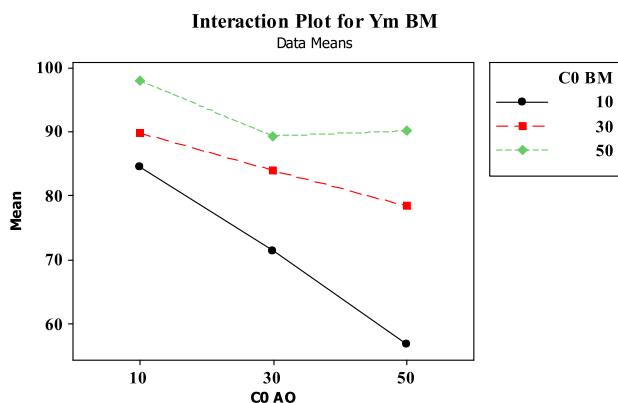


Figure IV-12. Diagrammes des interactions pour l'extraction du BM dans le mélange

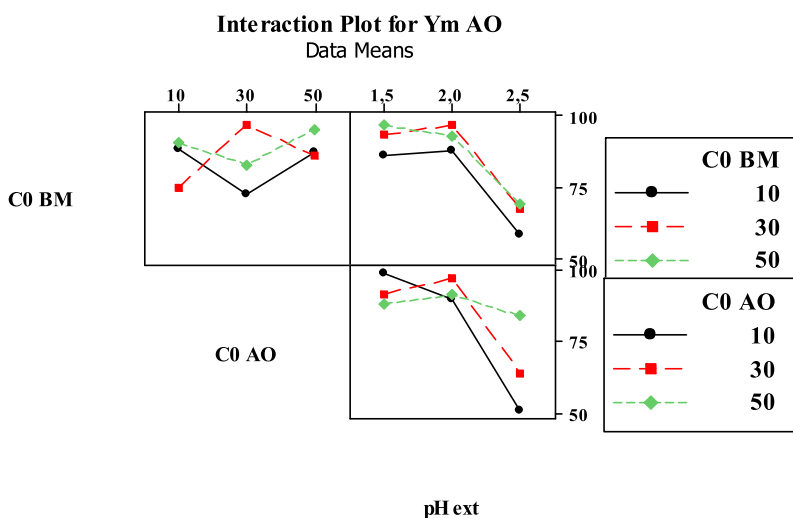


Figure IV-13. Diagrammes des interactions pour l'extraction du BM dans le mélange

IV.3.4. Surface de réponse et de contours

Les surfaces de réponses et de contours sont des moyens pour trouver la région pour laquelle le taux d'extraction est optimum, en se servant de trois niveaux haut, moyen et bas (*High, middle, low*), des différents facteurs.

- Première étape

Dans le cas d'extraction du bleu de méthylène (étape 1), la plus grande valeur se situe au niveau max et min avec un taux d'enlèvement supérieur à 96% seulement, d'après la figure. IV-14 du pH de la phase interne en fonction de la l'acide orane10, le meilleur rendement pour le niveau max (50 ppm de C_{0BM}) à 10ppm de C_{0AO10} et un pH supérieur à 2,5 (à neutre), de même pour le graphe du pH en fonction de la concentration initiale du bleu de méthylène dans le niveau min à 10ppm de C_{0AO10} (figure IV-16), en réalité le pH n'intervient pas dans l'extraction du BM mais seulement dans l'AO10 (choix des facteurs), seul l'effet de l'augmentation de la concentration du colorant 2 sur le colorant1 a été considéré. De ces graphes on conclut que le taux sera affecté si les effluents sont chargés par des colorants concentrés sous la forme acide.

➤ Y_{mBM} au niveau max de BM

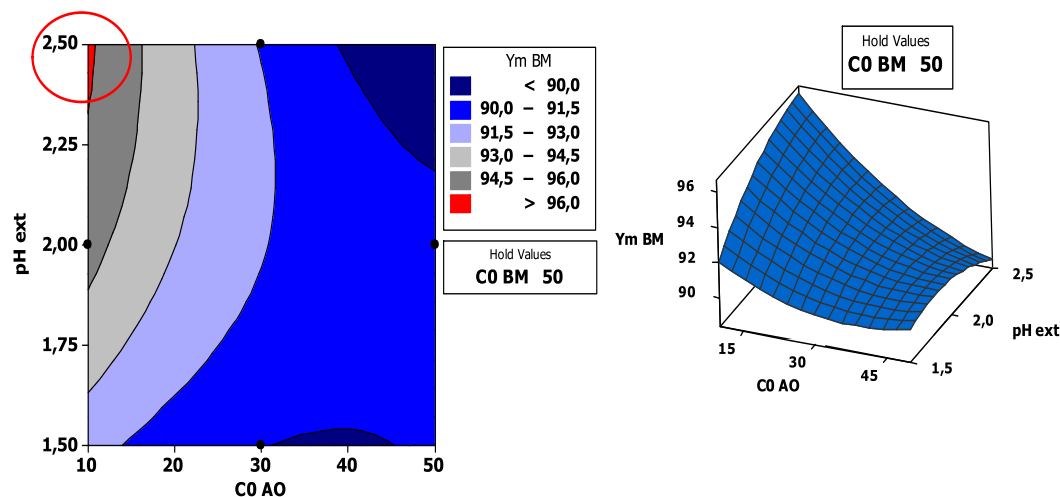


Figure IV-14. Figure IV-15. Surface de contour et Surface de réponse Y_{mBM} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0AO10} à C_{0BM} max.

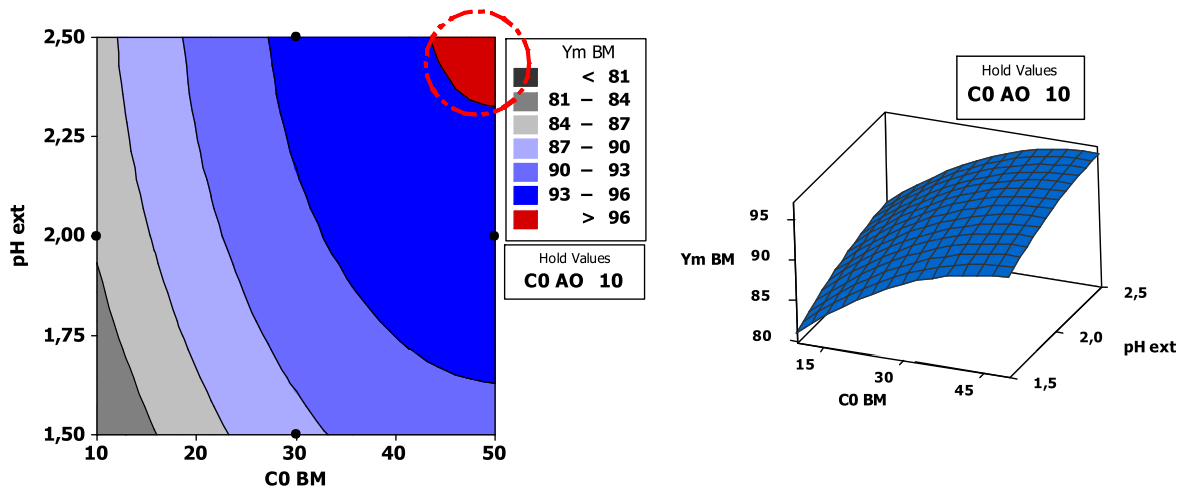


Figure IV-16. Figure IV-17. Surface de contour et Surface de réponse Y_{mBM} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} min.

➤ Y_{mBM} au niveau min d'AO10

- Deuxième Étape

Dans cette étape d'extraction du colorant anionique, le plus grand rendement se situe dans les niveaux moyens d'AO10 et BM, les niveaux minimums d'AO10 et pH_{ext} .

Dans la figure IV-18, Pour atteindre 100% du rendement d'AO10, il faut que la concentration du BM varie entre 30-50 ppm en ajustant le pH_{ext} à une valeur entre 1,65-1,85.

➤ Y_{mAO} au niveau moy d'AO10

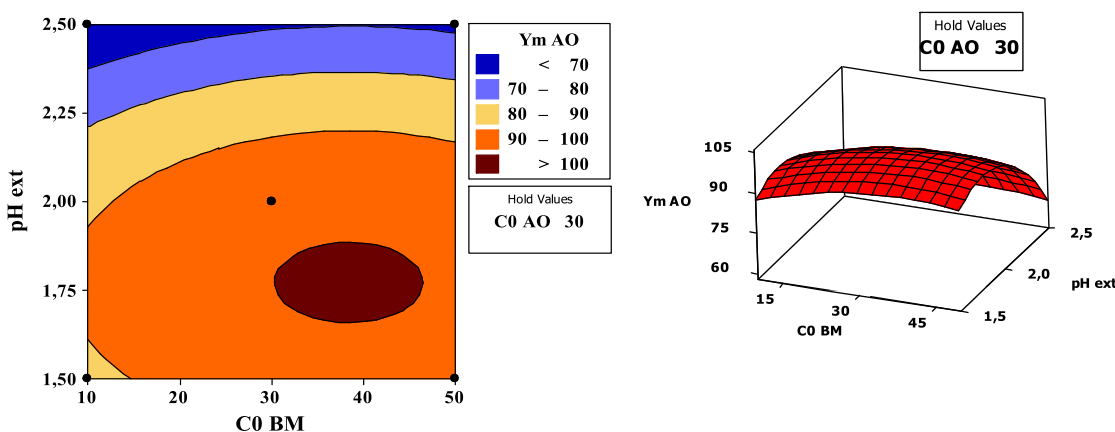


Figure IV-18. Figure IV-19. Surface de contour et Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à C_{0AO10} moy.

➤ **Y_{mAO} au niveau moy du BM**

A un niveau moyen du BM (figure IV-20), le meilleur rendement est obtenu si la concentration d'AO10 varie entre 10-30ppm, en réglant le pH_{ext} à 1,75. Cela explique bien que l'extraction du colorant anionique sera influencée par les petites quantités du colorant cationique, car le rendement du premier colorant à ces teneurs est faible. Donc les effluents chargés d'une grande part des colorants cationiques seront avantageux.

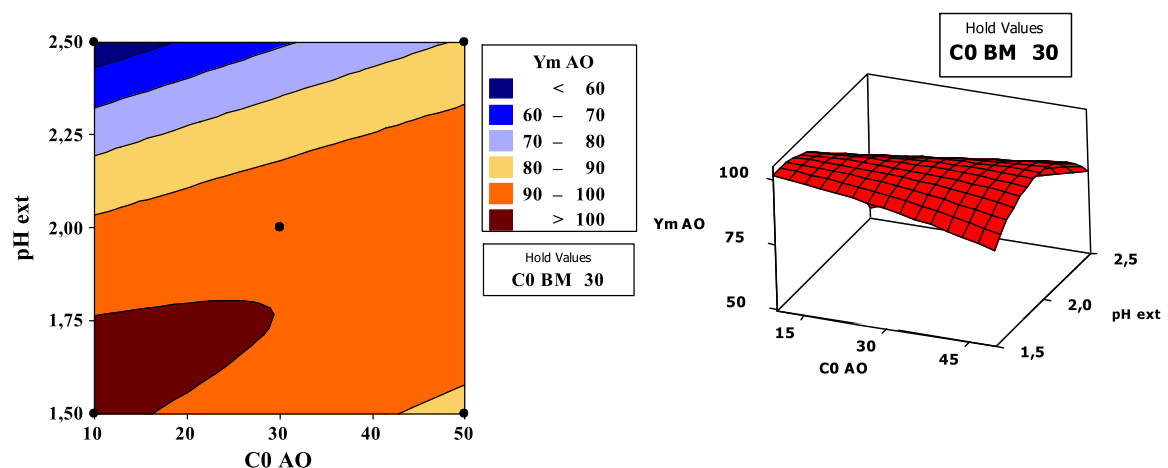


Figure IV-20. Figure IV-21. Surface de contour et Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0AO} à C_{0BM} moy.

➤ **Y_{mAO} au niveau min d'AO10**

Un taux de 100% est enregistré de même dans les niveaux min d'AO10 (à 10 ppm), si la concentration du BM varie entre 20-50 ppm et on réglera le pH_{ext} à une valeur comprise entre 1,5-1,75 (figure IV-22). Le dernier graphe (figure IV-23) donne un taux identique dans les bornes inférieures du pH_{ext} mais cette fois-ci la teneur en AO10 est faible, d'après les expériences effectuées une forte acidité ($pH=1,5$) dans milieu externe, détruit la membrane par l'apparition de deux phases (figure IV-24), par rapport au $pH=2$ ou la membrane reste stable même après quelques heures de l'opération d'extraction et qui donne un rendement optimal du BM 97,96 % (figure IV-25).

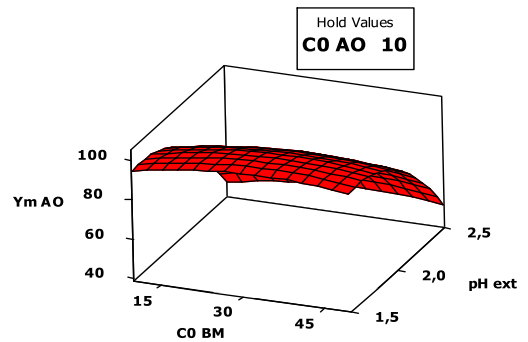
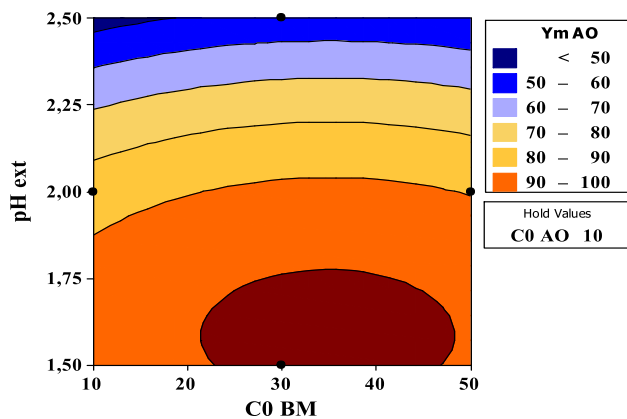


Figure IV-22. Figure IV-23. Surface de contour et Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de pH_{ext} - C_{0BM} à $C_{0AO} = 10$ min.

➤ Y_{mAO} au niveau min de pH_{ext}

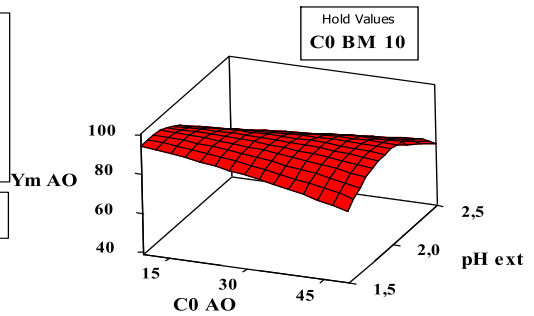
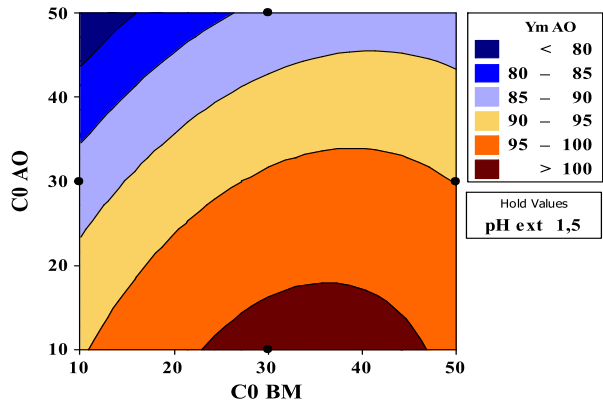


Figure IV-24. Figure IV-25. Surface de contour et Surface de réponse Y_{mAO} (%) en fonction de C_{0AO} - C_{0BM} à $pH_{ext} = 1,5$ min.

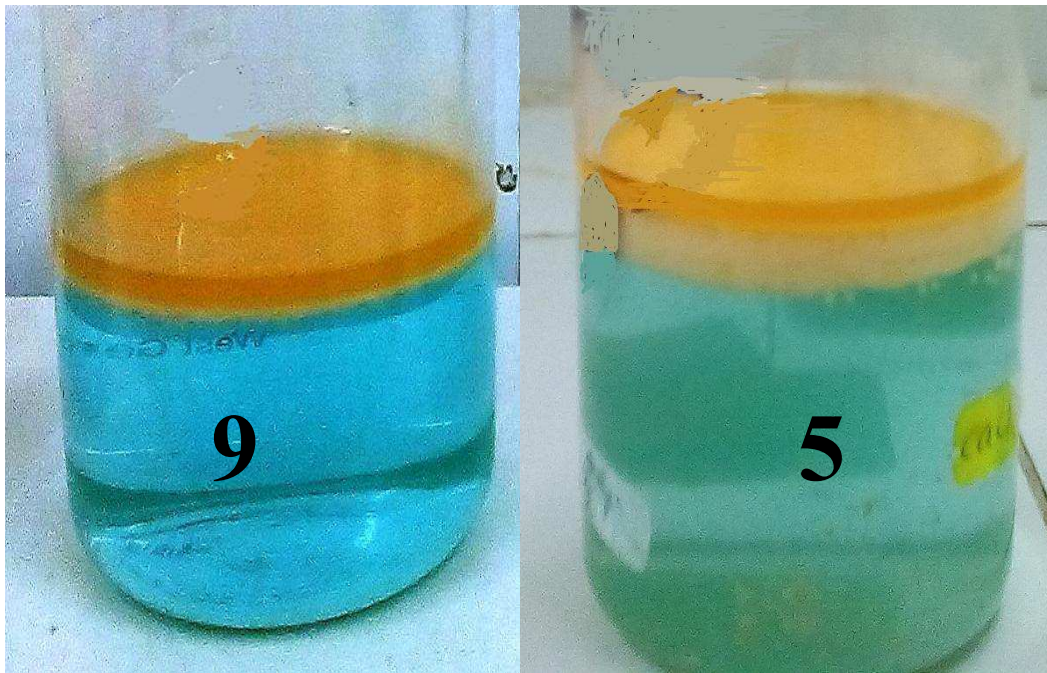


Figure IV-26. Effet de l'acidité du milieu sur la membrane



Figure IV-27. Extraction optimale de du mélange BM et AO10

IV.3.4. Optimisation

Cette étape qui est la dernière dans l'analyse de l'ANOVA, consiste à trouver les bonnes conditions de traitement des effluents chargés en colorants avec un rendement le plus grand possible. Les facteurs sont liés les uns aux autres tandis que l'extraction de chaque colorant se fait séparément, le bleu de méthylène représente le colorant le plus intense, donc le plus difficile à traiter, son extraction a abouti à un taux d'enlèvement de 96% seulement pour une désirabilité de 1,000 et si la concentration initiale C_{0BM} est de 44 ppm, C_{0AO10} est de 10 ppm dans un milieu neutre (figure IV-28). Par contre les colorants acides sont les plus facile à éliminer avec cette technique, pour cela le taux d'extraction d'AO10 atteint les 100% et si la concentration C_{0BM} est de 40 ppm, C_{0AO10} est de 10 ppm dans un milieu acide à 1,76 (figure IV-29).

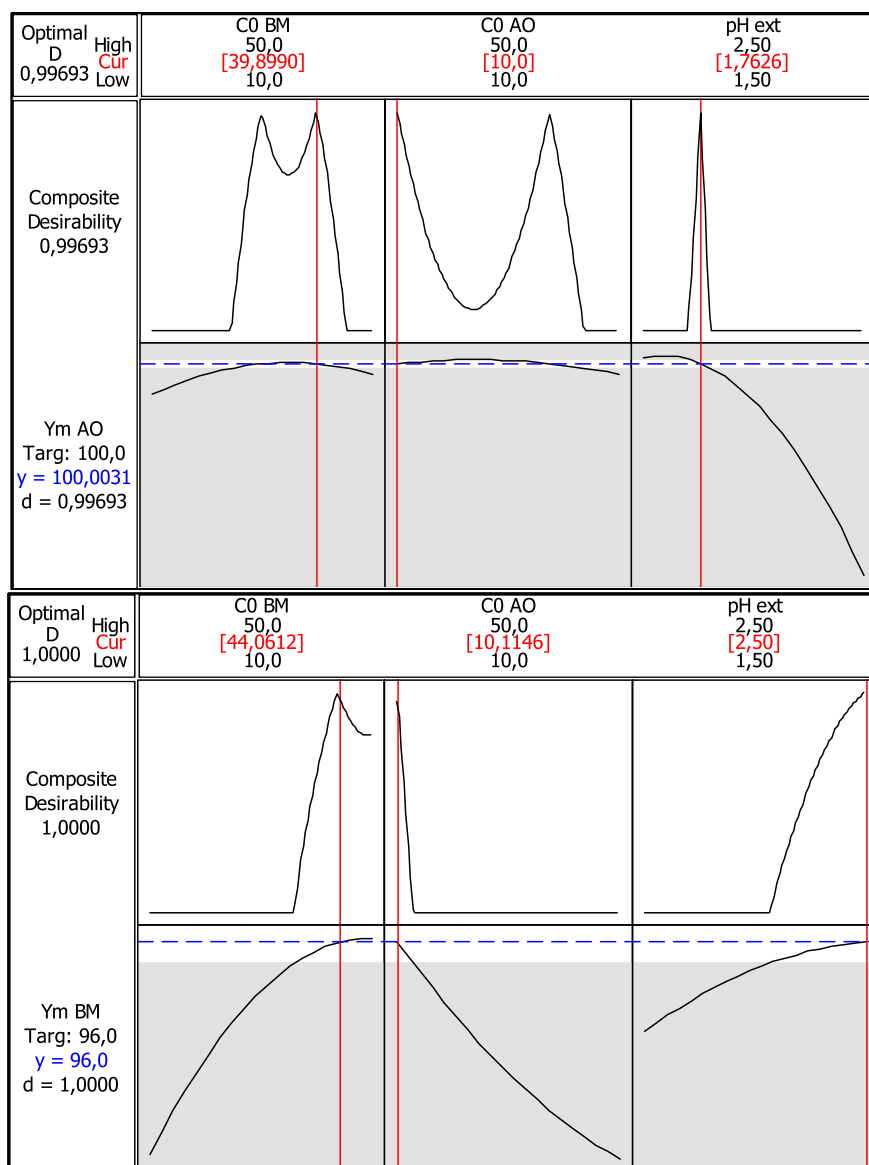


Figure IV-29, Figure IV-28, Optimisation de la réponse AO10 et BM dans le mélange.

Conclusion

L'extraction du mélange de deux colorants un anionique AO10 et l'autre cationique BM dans deux étapes a bien été réussie après avoir étudié la stabilité des émulsions anioniques et cationiques ainsi que l'extraction de chaque colorant séparément. Comme résultats, l'influence de la concentration du colorant par rapport à l'autre est négative, donc il faut que le bleu de méthylène et l'acide Orange10 soit respectivement 44 ppm et 10 ppm, l'influence de la basicité du milieu dans l'extraction, un pH neutre pour le BM et un pH de 2 pour l'AO10 et enfin la présence du mélange de sel dans les effluents colorés perturbe l'élimination des matières colorantes.

Références

1. **Xu Jy, et al.** *An investigation of solubility of Aliquat 336 in different extracted solutions.* s.l. : Journal of Fibers and Polymers, 2003. pp. 27-31. Vol. 4(1).
2. **Tripathi A et Srivastava S K.** *Biodecolorization of Azo dye, Acid Orange 10 using different bacterial stains, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology.* India : Institute of Technology Banaras Hindu, University Varanasi, 2011. Vol. 6.
3. **Merouani D R.** *Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) , thèse de doctorat.* Lille 1 : Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2011 .

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude de l'optimisation des effets des diluants sur la stabilité des émulsions E/H/E, a révélée que le diluant joue un rôle important dans la stabilité et cela se traduit par la différence dans le classement des facteurs sur les diagrammes de Pareto, le bon diluant étant le kérosène avec une moyenne du taux de rupture de 20%.

Deux diluants ont été retenus pour l'étude de l'extraction des colorants ; le kérosène qui a donné une bonne et meilleure stabilité et le gasoil vu son coût généreux. Parmi les sept paramètres étudiés, PPB détermine que la concentration de la phase interne, la concentration de l'émulsifiant, la vitesse d'agitation, la concentration d'extractant, le rapport volumique A/O et le temps d'émulsification sont des facteurs significatifs, le taux de rupture le plus bas a été trouvé après une optimisation et a donné une valeur de 0,93105 % pour le kérosène et 1,011875 % pour le gasoil, ce dernier a été validé expérimentalement avec une valeur de 0,7 % , jugé comme acceptable.

le premier plan avec la composition1 de la membrane (Kérosène-Span80-D2EHPA), a donné un bon rendement validé à 99% d'extraction, ainsi qu'une bonne corrélation du modèle ($R^2 = 98,22\%$), le deuxième plan préliminaire et les plans qui suivent emploient la composition2 (Gasoil-Span80-D2EHPA), le troisième plan similaire au premier dans les facteurs étudiés, a donné un taux d'enlèvement du colorant validé à 97,5%, le dernier plan, a exploité tous les résultats des plans précédents en ajoutant un élément très important contenu dans les effluents réel, est le sel, utilisé comme additif ou issu d'une décomposition des matières de production , le résultat de ce plan a révélé un ajustement ($R^2=66\%$) noté acceptable vu que la présence du sel a influencé négativement l'extraction surtout dans le cas d'un mélange du sel ($KCl+Na_2SO_4$), le taux a été optimisé dans ces conditions jusqu'à 96% pour 50 ppm du BM, 5% en masse du D2EHPA et en utilisant l'acide sulfurique comme phase interne.

Finalement, en exploitant les résultats trouvés précédemment, une extraction du mélange de deux colorants un anionique AO10 et l'autre cationique BM dans deux étapes a bien été aboutie avec un taux d'extraction de 96 % pour le bleu de méthylène et 100 % pour l'acide orange 10 à condition que la concentration initiale du BM et AO10 seront respectivement, 44 ppm et 10 ppm dans un milieu neutre pour l'enlèvement des colorants cationiques et dans un milieu acide ($pH= 2$) dans le cas des colorants anioniques.

En éventualité, nous envisageons de compléter ce travail en essayant plusieurs colorants anioniques et cationiques, d'autres extractants ainsi que d'autres paramètres peuvent être importants ainsi que d'autres méthodes d'analyse des effluents.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'optimiser les facteurs essentiels pour la stabilité des émulsions E/H avec le plan de criblage Plackett-Burman afin de les utiliser pour l'étude de l'optimisation de l'élimination du colorant cationique le bleu de méthylène (BM), anionique l'Acide Orange10 (AO10) et de leur mélange, par le plan de surface Box-Behnken.

Les résultats du plan de Plackett –Burman de la stabilité des émulsions composées du Span80 comme émulsifiant, D2EHPA comme extractant et l'acide sulfurique comme phase interne en variant quatre diluants séparément le kérosène, cyclohexane, n-heptane et le gasoil qui a été employé pour la première fois comme diluant pour son coût moindre et sa production locale en Algérie, montrent que le kérosène et le gasoil apportent une meilleure stabilité dans ce domaine d'étude avec un taux de rupture de 1% seulement et 6/7 facteurs sont significatifs .

L'optimisation par le plan de criblage Box-Behnken de l'extraction du BM seul, a donné un rendement de 99% en employant le kérosène comme diluant et 97,6% en utilisant le gasoil. Une optimisation de l'extraction du BM en présence du sel et en employant le gasoil comme diluant a montré une légère diminution du rendement avec 96%.

Enfin, l'extraction d'un mélange binaire composé du colorant cationique BM et anionique acide orange 10 a été effectuée en deux étapes et en utilisant le gasoil comme diluant, la première consiste à éliminer le BM en milieu neutre et la deuxième à enlever l'AO10 en milieu acide par l'extractant Aliquat336 et en employant l'hydroxyde de sodium (NaOH) comme phase interne ; les résultats montrent que l'extraction du BM a été influencée négativement par la présence d'AO10, par contre l'acide Orange 10 a été influencé uniquement par le pH du milieu, les rendements de chaque extraction sont proches, 98,54 % côté AO10 et 98% côté BM.

Abstract

This work aims to optimize the essential factors for the stability of W / O emulsions with the Plackett-Burman screening design in order to use them for the study of the optimization of the cationic dye methylene blue (MB) elimination, anionic Orange10 Acid (OA10) and their mixture, by the Box-Behnken surface methodology.

The results of Plackett-Burman's design of the stability of emulsions composed of Span80 as emulsifier, D2EHPA as extractant and sulfuric acid as internal phase, by varying four diluents separately kerosene, cyclohexane, n-heptane and the gasoil that was used for the first time as a diluent for its lower cost and local production in Algeria, show that kerosene and diesel fuel provide better stability in this field of study with a breaking rate of only 1% and 6/7 factors are significant.

The optimization by the Box-Behnken Screening design of MB extraction alone, yielded 99% efficiency using kerosene as a diluent and 97.6% using gas oil. An optimization of MB extraction in the presence of salt showed a slight decrease in yield with 96%.

Finally, the extraction of a binary mixture composed of the cationic dye MB and anionic orange acid was carried out in two stages, the first consists in eliminating MB in neutral medium and the second in removing OA10 with an extractant Aliquat336 and use sodium hydroxide (NaOH) as internal phase ; the results show that the extraction of MB was negatively influenced by the presence of OA10, against the Orange acid 10 was influenced only by the pH of the medium, the yields of each extraction are close, 98.54% for OA10 and 98% for the MB.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحسين العوامل الأساسية لتشكيل واستقرار المستحلبات ماء في الزيت (ماء/زيت) بواسطة خطط التجارب Plackett-Burman المستعملة في تحسين نسبة استخلاص الملونات الموجبة أزرق الميتيلين (BM)، والانيونية حمض البرتقال (AO10) وكذا خليطهما بواسطة خطط تجارب المساحات Box-Behnken.

وفقا لمخطط التجارب Plackett-Burman فإن نتائج إستقرار المستحلبات ماء/زيت مكونة من جزئين، جزء عضوي يضم مستحلب Span80 ومستخلص D2EHPA، وجزء داخلي مائي عبارة عن حمض كبريت مائي باستبدال المميئات العضوية كيروزان، نيبتان، سيكلوكزان، وكازوال؛ هذا الأخير استعمل في هذا العمل لأول مرة في تكوين المستحلبات ماء/زيت، قصد استخدامه في طريقة الاستخلاص بالأغشية السائلة المستحلبة (MLE)، وذلك لما له من ميزة اقتصادية كونه ينتج في الجزائر ومتوفر بأقل تكلفة؛ توضح النتائج أن المميئين العضويين كيروزان وكازوال يمثلان أحسن نسبة استقرار للمستحلبات ماء/زيت مقدرة بـ 1% فقط في مجال البحث مع 7/6 عوامل معبرة؛ في حين نتائج تحسين استخلاص أزرق الميتيلين وحده بواسطة خطط تجارب المساحات تمثل نسبة 99% باستعمال المميء العضوي كيروزان و 97.5% باستعمال كازوال؛ كما أن تحسين استخلاص أزرق الميتيلين بتواجد الاملاح سجل تراجع طفيف ممثل بنسبة 96%.

أخيرا، قصد استخلاص الخليط الثنائي المتكون من الملونين الموجب BM والسالب AO10، اجريت دراسة ملخصة لاستقرار المستحلبات ماء/زيت المكونة من مستحلب Span80 ومستخلص Aliquat 336 والمميء كازوال كجزء عضوي و الجزء الداخلي من ايدروكسيد الصوديوم NaOH لاستعماله في استخلاص AO10؛ تم الاستخلاص على مرحلتين، تمثل الأولى الملون الموجب BM في محيط معتدل، بينما تمثل الثانية الملون والسالب AO10 في محيط حمضي؛ وجاءت نتائج الاستخلاص بنسب متقاربة، 98% BM و 98.5% AO10.