

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté de Sciences



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية العلوم

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de
Doctorat de Troisième Cycle

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

M^{lle} KHELIFA Sonia

Thème :

**Optimisation des paramètres opératoires pour l'extraction
des effluents liquides pollués par membrane liquide
émulsionnée**

Thèse soutenue le **15 Juillet 2025** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	FEDAOUI Dalila	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Présidente
02	BENDEBANE Farida	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Directrice de thèse
03	BERREDJEM Yamina	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examinatrice
04	BOULEGHLEM Hocine	MCA	Université de M'sila	Examineur

Remerciements

Avant toute chose, je rends grâce à Dieu Tout-Puissant, créateur de la force et de la sagesse, qui a bien voulu me donner patience et endurance dans l'accomplissement de ce travail. Sans Sa bénédiction et Son soutien, cette voie eût été autrement plus difficile.

Cette thèse est le fruit de plusieurs années de réflexion, de recherches et d'échanges enrichissants, et elle n'aurait pu voir le jour sans l'appui de nombreuses personnes, à qui j'adresse ma plus profonde reconnaissance.

Je remercie tout d'abord Pr. Farida BENDEBANE pour avoir accepté d'être ma directrice de thèse, pour m'avoir guidé tout au long de ces années de thèse, pour ses critiques, ses conseils très précis sur mes travaux de recherche et pour avoir relu, corrigé et commenté très soigneusement ce manuscrit.

J'adresse également mes remerciements au Dr. FEDDAOUI Dalila pour avoir accepté d'être le président du jury.

Je remercie professeure BERREDJEM Yamina, Dr BOULEGHLEM Hocine pour leurs participations au jury de cette thèse.

Un merci particulier au Dr. BENDEBANE Salima pour son aide précieuse et ses conseils enrichissants.

À mes collègues et amis, merci pour les discussions enrichissantes, les moments de partage et les encouragements qui ont rendu ce voyage plus agréable. Votre soutien a été une véritable source de motivation.

À toutes celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, je vous exprime ma reconnaissance infinie.

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes chers parents,

Votre amour inconditionnel, votre soutien indéfectible et vos encouragements ont été ma plus grande force dans ce cheminement. Cette thèse est le reflet des valeurs que vous m'avez transmises : le travail, la persévérance et la passion du savoir.

À mon frère, mes sœurs et ma petite cousine

Votre présence à mes côtés, vos mots apaisantes et tes encouragements ont été une source précieuse de motivation, j'apprécie toute votre patience et votre gentillesse tout au long de ce chemin.

À mon petit poussin Youcef

À tout ma famille KHELIFA et BOUBKEUR

À ma meilleure amie, Maroua

Pour ton amitié sincère, pour ton écoute et pour ton soutien continu dans les moments de doute comme dans les moments de joie, ta présence a été un véritable cadeau sur ce chemin.

À ma directrice de thèse Professeure BENDEBANE Farida

Pour votre encadrement, votre bienveillance et votre guidance et vos précieux conseils ont été essentiels dans l'aboutissement de cette recherche.

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Principaux groupements auxochromes et chromophores	6
Tableau 1.2. Classification chimique des colorants	8
Tableau 1.3. Classification tinctoriale des colorants	9
Tableau 1.4. Composition de l'émulsion	12
Tableau 1.5. Choix des plans d'expériences selon les objectifs et le nombre les facteurs	21
Tableau 2.1. Propriétés physico-chimiques des colorants Rhodamine B (Rh-B) et vert de malachite (MG)	24
Tableau 2.2. Caractéristiques des produits chimiques utilisés	24
Tableau 2.3. Caractéristiques et les spécificités des matériels utilisés	25
Tableau 2.4. Matrice des essais pour l'extraction de Rh-B selon le plan de criblage	26
Tableau 2.5. Effets et coefficients du rendement d'extraction de Rh-B cas du chloroforme	30
Tableau 2.6. Effets et coefficients du rendement d'extraction de Rh-B cas du dichlorométhane	31
Tableau 2.7. Matrice des essais pour l'extraction de Rh-B selon le plan Box-Behnken	33
Tableau 2.8. Coefficients du modèle en valeurs codées du Rh-B (chloroforme et dichlorométhane)	33
Tableau 2.9. Résultats de critères d'optimisation de Rh-B	35
Tableau 2.10. Matrice d'expérience pour l'extraction de la Rhodamine B en absence de TBP	37
Tableau 2.11. Effets et coefficients du rendement d'extraction de Rh-B en absence de TBP	39
Tableau 2.12. Résultats de critères d'optimisation de Rh-B en absence de TBP	40
Tableau 2.13. Matrice d'expérience pour l'extraction de malachite green en présence de TBP	45
Tableau 2.14. Effets et coefficients du rendement d'extraction de MG en présence de TBP	47
Tableau 2.15. Matrice d'expérience pour l'extraction de malachite green en absence de TBP	53
Tableau 2.16. Effets et coefficients du rendement d'extraction de MG en absence de TBP	54
Tableau 2.17. Matrice d'expérience pour l'extraction du mélange 1 ($R = 1$)	61
Tableau 2.18. Effets et coefficients du rendement d'élimination du mélange du polluant ($R=1$)	62
Tableau 2.19. Résultats de critères d'optimisation de mélange $R = 1$	65
Tableau 2.20. Coefficients du modèle en valeurs codées du mélange 2 (MG-Rh-B : $R = 0,5$)	67
Tableau 2.21. Conditions optimales pour le mélange 2	70
Tableau 3.1. Propriétés physico-chimiques de l'huile de soja	79
Tableau 3.2. Facteurs et domaine d'étude pour l'extraction du mélange MG-Rh-B à $R=1$ par GELM	79
Tableau 3.3. Matrice d'expérience pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R=1$ par GELM	80

Tableau 3.4. Effets et coefficients du rendement d'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM	84
Tableau 3.5. Matrice d'expérience pour l'extraction de mélange R = 0,5 par GELM	90
Tableau 3.6. Effets et coefficients du rendement d'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM	93
Tableau 3.7. Résultats de critères d'optimisation de mélange des colorants (R = 0,5) par le procédé GELM	98

Liste des figures

Figure 1.1. Membrane liquide émulsionnée	11
Figure 1.2. Etapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée	11
Figure 1.3. Représentation schématique d'émulsion	13
Figure 1.4. Différents types d'émulsion	13
Figure 1.5. Différents types des plans d'expériences	19
Figure 2.1. Montage expérimental de l'extraction par les membranes liquides émulsionnées	26
Figure 2.2. Effets principaux de l'extraction de Rh-B en présence de chloroforme	27
Figure 2.3. Effets principaux de l'extraction de Rh-B en présence de dichlorométhane	28
Figure 2.4. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de pH_0 - V_{ext}/V_{em} à 3% de Span80 (chloroforme)	35
Figure 2.5. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de pH_0 - V_{ext}/V_{em} à 3% de Span80 (dichlorométhane)	35
Figure 2.6. Photographie d'une solution de Rh-B avant et après traitement aux Conditions optimales	36
Figure 2.7. Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de Rh-B en absence de TBP	38
Figure 2.8. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de Span80- pH_0 à différents niveaux pour le rapport volumique V_{ext}/V_{em} en absence de TBP.	41
Figure 2.9. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de Span80- V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour le pH_0 en absence de TBP	42
Figure 2.10. Surface de contours et de réponse du Y% en fonction de pH_0 - V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour le Span80 en absence de TBP	43
Figure 2.11. Photographie d'une solution de Rh-B avant et après traitement aux conditions optimales en absence de TBP	44
Figure 2.12. Représentation graphique du $Y_{th.}$ en fonction du $Y_{exp.}$ en absence de TBP	44
Figure 2.13. Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de MG en présence de TBP	46
Figure 2.14. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de TBP-Span80 à différent niveau pour $[H_2SO_4]_{int.}$	48
Figure 2.15. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de TBP- $[H_2SO_4]_{int.}$ à différent niveau de Span80	49
Figure 2.16. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de span80- $[H_2SO_4]_{int.}$ à 5% m en TBP	50
Figure 2.17. Diagramme d'optimisation pour l'extraction de MG en présence de TBP	51
Figure 2.18. Photographie d'une solution de MG avant et après traitement aux conditions optimales	51
Figure 2.19. Représentation graphique du rendement théorique d'extraction de MG en fonction du rendement expérimental	52
Figure 2.20. Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de MG en absence de TBP	54
Figure 2.21. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de Span80- V_{ext}/V_{em} à différent niveau pour $[H_2SO_4]_{int.}$	56

Figure 2.22. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de Span80- [H ₂ SO ₄] _{int.} à différent niveau pour V _{ext} /V _{em}	57
Figure 2.23. Surface de contours et de réponse du Y% rendement en fonction de [H ₂ SO ₄] _{int.} - V _{ext} /V _{em} à différent niveau pour le Span80	58
Figure 2.24. Diagramme d'optimisation pour l'extraction de MG en absence de TBP	59
Figure 2.25. Photographie d'une solution de MG avant et après traitement aux conditions optimales en absence de TBP	60
Figure 2.26. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour MG (absence de TBP)	60
Figure 2.27. Effet principaux des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange 1	62
Figure 2.28. Graphique du contour et de réponse du rendement Y(R = 1)% en fonction de Span80 -[H ₂ SO ₄] _{int.} à différents diluants	64
Figure 2.29. Graphique du contour et de réponse du rendement Y (R = 1)% en fonction de Diluant-[H ₂ SO ₄] _{int.} à Span80 = 5%.	64
Figure 2.30. Graphique du contour et surface de réponse du Y (mélange 1)% en fonction de Span80-Diluant à 0,175M de [H ₂ SO ₄] _{int.}	65
Figure 2.31. Photographie d'une solution de mélange Rh-B et MG à R = 1 avant et après traitement	66
Figure 2.32. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour le mélange 1	66
Figure 2.33. Effet principaux des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange 2	68
Figure 2.34. Graphique du contour et surface de réponse du rendement Y(R = 0,5)% en fonction de Span80-diluant à 0,05M de la phase interne.	69
Figure 2.35. Graphique du contour du Y (mélange 2)% en fonction de Span80-[H ₂ SO ₄] _{int.} en présence de l'xylène	69
Figure 2.36. Graphique du contour du Y (mélange 2)% en fonction de diluant-[H ₂ SO ₄] _{int.} à 6% en Span80	70
Figure 2.37. Diagramme d'optimisation pour l'élimination de mélange Rh-B-MG à R = 0,5.	71
Figure 2.38. Photographie d'une solution du mélange Rh-B-MG à R = 0,5 avant et après traitement.	71
Figure 2.39. Représentation graphique du Y _{th.} en fonction du Y _{exp.} pour le mélange 2	72
Figure 2.40. Mécanisme de transport des ions de colorant à travers le MLE avec extractant	72
Figure 2.41. Mécanisme de transport des ions de colorant à travers le MLE sans extractant	74
Figure 3.1. Diagramme de Pareto pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM	81
Figure 3.2. Effet principaux des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM	82
Figure 3.3. Effets d'interactions du rendement en fonction des facteurs étudiés pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM	82
Figure 3.4. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de Span80- V _{ext} /V _{em} à différents niveaux pour [H ₂ SO ₄] _{int.} pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.	85
Figure 3.5. Surface de contours et de réponse du Y en fonction de Span80- [H ₂ SO ₄] _{int.} à différents niveaux pour V _{ext} /V _{em} pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM	86
Figure 3.6. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de [H ₂ SO ₄] _{int.} - V _{ext} /V _{em} à différents niveaux pour le Span80 pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1	87

par GELM.

Figure 3.7. Photographie d'une solution de mélange MG et Rh-B avant et après traitement aux conditions optimales à R=1 par GELM	88
Figure 3.8. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour le mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM	89
Figure 3.9. Diagramme de Pareto pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM	90
Figure 3.10. Effet principaux des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM	91
Figure 3.11. Effets d'interactions du rendement en fonction des facteurs étudiés pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM	92
Figure 3.12. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de Span80- V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour $[H_2SO_4]_{int.}$ pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM	94
Figure 3.13. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de Span80- $[H_2SO_4]_{int.}$ à différents niveaux pour V_{ext}/V_{em} pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R= 0,5 par GELM	95
Figure 3.14. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de $[H_2SO_4]_{int.}$ - V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour le Span80 pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM	96
Figure 3.15. Description schématique du transport du mélange de colorants MG et Rh-B à travers le GELM	98
Figure 3.16. Photographie d'une solution de mélange MG et Rh-B avant et après traitement aux conditions optimales pour R= 0,5 par GELM	99
Figure 3.17. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour le mélange MG-Rh-B à R= 0,5 (GELM)	99
Figure 3.18. Graphique de rendements de régénération de mélanges de colorants par membrane vertes.	100

Liste des abréviations

MLE	:	Membrane liquide émulsionnée.
GELM	:	Membrane liquide émulsionnée verte.
CL50	:	Concentration Létale 50.
MG	:	Vert de malachite.
MV	:	Méthyle violet.
Rh-B	:	Rhodamine B.
TBP	:	Tributylphosphate.
Span80	:	Sorbitan Monooléate (tensioactif).
t_{em}	:	Temps d'émulsion.
t_{ext}	:	Temps d'extraction.
Y%	:	Réponse, rendement.
$Y_{exp}\%$:	Rendement expérimental.
$Y_{the}\%$:	Rendement théorique.
$[Rh-B]_0$:	Concentration initial de rhodamine B.
$[MG]_0$:	Concentration initial de malachite verte.
O/A	:	Rapport volumique entre la phase organique et la phase aqueuse.
V_{em}	:	Volume de l'émulsion.
V_{ext}	:	Volume de la phase externe.
V_{ext}/V_{em}	:	Rapport volumique entre la phase et le volume de l'émulsion.
ANOVA	:	Analyse de la Variance.
RSM	:	Surface de réponse.
R	:	Rapport volumique de polluant.

Résumé

Ce travail vise à améliorer et à optimiser l'élimination des colorants présents dans les solutions aqueuses par membrane liquide émulsionnée MLE et/ou GELM, en appliquant les plans d'expériences.

L'élimination de colorant Rh-B par MLE en présence et en absence de TBP comme extractant et à différents diluants a été étudié en appliquant le plan de criblage et le plan Box-Behnken. Les résultats optimaux en absence de TBP et avec le chloroforme comme diluant sont : $\text{span80} = 3\%m$, le $\text{pH}_0 = 8$ et $V_{\text{ext}}/V_{\text{em}} = 3$, avec un rendement d'extraction expérimental de **98,01%**.

L'extraction de la malachite green (MG) a été étudiée en utilisant deux membranes. Après l'optimisation de l'extraction de MG avec extractant TBP, on a trouvé un rendement d'extraction expérimental de **98,00%**.

Après l'optimisation de l'extraction de MG en absence de l'extractant, le rendement d'extraction expérimental est **97,62%**. À la lumière de ces résultats, nous avons arrêté d'utiliser le TBP pour dans les membranes liquide émulsionnée pour des raisons environnementales.

L'extraction du mélange des colorants Rh-B et MG sont traités par MLE et GELM. Les rendements d'extraction pour les deux mélanges ($R = 1$ et $R = 0,5$) sont **98,81%** et **99,94%** respectivement.

L'étude d'élimination du mélange de colorants MG et Rh-B à différents rapport volumique en polluants ($R=1$ et $R= 0,5$) par GELM a été réalisée. Les rendements d'élimination sont **98,58%** et **99,91%** respectivement.

Les membranes vertes ont été régénérées huit fois et reste stable pendant 45jours.

Mots clé : Extraction, MLE, GELM, Rhodamine B, malachite green, mélange de colorants, plan plackett-Burman, plan Box-Behnken.

Abstract

This work aims to improve and optimize the removal of dyes present in aqueous solutions using emulsified liquid membrane (ELM) and/or gel membrane (GELM) technology, by applying experimental designs.

The elimination of Rh-B dye by MLE in the presence and absence of TBP as an extractant and at different dilutions was studied using the screening design and the Box-Behnken design. The optimal results in the absence of TBP and with chloroform as the diluent are : span80 = 3% m, pH₀ = 8, and $v_{ext}/V_{em} = 3$, with an experimental extraction yield of **98.01%**.

The extraction of malachite green (MG) was studied using two membranes. After optimizing the extraction of MG with TBP extractant, an experimental extraction yield of 98.00% was found.

After optimizing MG extraction in the absence of the extractant, the experimental extraction yield was **97.62%**. In light of these results, we stopped using TBP in emulsified liquid membranes for environmental reasons.

The extraction of the mixture of Rh-B and MG dyes is treated by MLE and GELM. The extraction yields for the two mixtures ($R = 1$ and $R = 0.5$) are **98.81%** and **99.94%**, respectively.

A study was conducted on the removal of MG and Rh-B dye mixtures at different pollutant volume ratios ($R=1$ and $R=0.5$) using GELM. The removal efficiencies were **98.58%** and **99.91%**, respectively.

The green membranes were regenerated eight times and remained stable for 45 days.

Keywords: Extraction, MLE, GELM, Rhodamine B, malachite green, dye mixture, Plackett-Burman design, Box-Behnken design.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحسين وتعزيز إزالة الألوان الموجودة في المحاليل المائية باستخدام الأغشية المستحلبة السائلة الخضراء، من خلال تطبيق تصميم التجارب .

تمت دراسة إزالة صبغة الرودامين ب بواسطة الاغشية المستحلبة السائلة في وجود وعدم وجود فوسفات ثلاثي البيوتيل كمستخلص وفي وجود مخفضات مختلفة من خلال تطبيق منهجية بوكس بينكن .

في غياب مادة فوسفات ثلاثي البيوتيل، وباستخدام الكلوروفورم كمخفف، تم تحديد الشروط المثلى التالية: تركيز سبان 80 بنسبة 3%، ودرجة حموضة ابتدائية تساوي 8، ونسبة حجم الطور الخارجي إلى حجم المستحلب تساوي 3 وقد تم تحقيق مردود استخلاص تجريبي بلغ **98.01%** في هذه الظروف.

تمت دراسة استخلاص صبغة المالاكيت الأخضر باستخدام نوعين من الأغشية. وبعد تحسين ظروف الاستخلاص باستخدام المستخلص العضوي فوسفات ثلاثي البيوتيل، تم الحصول على مردود استخلاص تجريبي قدره **98,00%**

بعد تحسين استخلاص المالاكيت الأخضر في غياب المستخلص العضوي، تم الحصول على مردود استخلاص تجريبي بلغ **97.62%** وبناءً على هذه النتائج، تم التوقف عن استخدام فوسفات ثلاثي البيوتيل في الأغشية السائلة المستحلبة لأسباب بيئية.

تمت معالجة استخلاص مزيج الصبغتين الرودامين ب والمالاكيت الأخضر باستخدام تقنية الغشاء السائل وقد بلغت مردودات الاستخلاص للمزيجين: **98.81%** و**99.94%** على التوالي عند نسب حجمية مختلفة للملوثات.

تم إجراء دراسة حول إزالة مزيج الصبغتين الرودامين ب والمالاكيت الأخضر باستخدام الغشاء السائل المستحلب الأخضر عند نسب حجمية مختلفة للملوثات وقد بلغت نسب الإزالة **98.58%** و**99.91%** على التوالي. تمت إعادة استخدام الأغشية المستحلبة السائلة الخضراء ثماني مرات، وبقيت مستقرة لمدة 45 يوماً.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص، الغشاء السائل المستحلب، الغشاء السائل المستحلب الأخضر، رودامين ب ، المالاكيت الأخضر، مزيج من الصبغات، خطة بلاكيت-بورمان، خطة بوكس-بينكن.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des tableaux	I
Liste des figures	III
Liste Abréviations	VI
Résumé	VII
Abstract	VIII
ملخص	IX
Sommaire	
Introduction générale	1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction	5
1.2. Généralité sur les colorants	6
1.2.1. Définition et utilisation	6
1.2.2. Classification des colorants	7
1.2.3. Toxicités des colorants	7
1.2.4. Procèdes d'élimination des colorants	10
1.3. Membrane liquide émulsionnée	10
1.3.1. Procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE)	11
1.3.1.1. Emulsion	12
1.3.1.2. Différents types d'émulsions	13
1.3.1.3. Rupture de l'émulsion (Désémulsification)	13
1.4. Etude de l'élimination des colorants par MLE	14
1.5. Méthode statistique pour traitement des résultats	18
1.5.1. Plan d'expérience	18
1.5.1.1. Plans de Plackett et Burman	19
1.5.1.2. Plans de Box-Behnken	19
1.5.2. Choix d'un plan d'expériences	20
1.6. Conclusion	21

PARTIE EXPERIMENTAL
CHAPITRE 2 : EXTRACTION DES POLLUANTS PAR MEMBRANE
LIQUIDE EMULSIONNEE

2.1. Introduction	23
2.2. Matériels et réactifs	23
2.2.1. Réactifs	23
2.2.2. Matériels	24
2.3. Méthode d'analyse	25
2.4. Effet du diluant sur l'extraction du rhodamine B par membrane liquide émulsionnée	25
2.4.1. Mode opératoire et matrice expérimentale	25
2.4.1.1 Résultats et discussion	27
2.4.2. Optimisation de l'extraction de rhodamine B	32
2.4.2.1. Plan Box-Behnken	32
2.4.2.2. Optimisation et validation du modèle	34
2.4.3. Effet de la présence et l'absence de TBP sur l'extraction du Rh-B	36
2.4.3.1. Planification de l'extraction de Rh-B sans extractant TBP : Plan Box-Behnken	36
2.4.3.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de Rh-B sans TBP	40
2.5. Planification de l'extraction de MG	44
2.5.1. Elimination du MG en présence de TBP	44
2.5.1.1. Résultats et discussion	45
2.5.1.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de MG en présence de TBP	51
2.5.1.3. Rendement théorique et rendement expérimental	51
2.5.2. Elimination du MG en absence de TBP	52
2.5.2.1. Résultats et discussion	52
2.5.2.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de MG en absence de TBP	59
2.5.2.3. Rendement théorique et expérimental pour l'extraction de MG (sans TBP)	59
2.6. Extraction de mélange MG-Rh-B	60
2.6.1. Extraction du mélange Rh-B-MG avec un rapport volumique $R = 1$	60
2.6.1.1. Résultats et discussion	61
2.6.2. Extraction du mélange Rh-B et MG avec un rapport $R = 0,5$	66
2.6.2.1. Résultats et discussion	67
2.6.3. Mécanisme de transport	72
2.6.3.1. Mécanisme de transport de type II	72

2.6.3.2. Mécanisme de transport de type I	73
2.6. Conclusion	74

CHAPITRE 3 : EXTRACTION DE POLLUANTS PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE VERTE

3.1. Introduction	78
3.2. Extraction de mélange MG-Rh-B par GELM	79
3.2.1. Extraction du mélange MG-Rh-B par GELM avec un rapport $R = 1$	79
3.2.1.1. Résultats et discussion	80
3.2.1.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 1$ par GELM	88
3.2.1.3. Rendement théorique et rendement expérimental pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 1$ par GELM	89
3.2.2. Extraction du mélange MG-Rh-B par GELM avec un rapport $R=0,5$	89
3.2.2.1. Résultats et discussion	89
3.2.2.2. Mécanisme d'extraction du mélange Rh-B et MG par GELM	97
3.2.2.3. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de mélange MG et Rh-B à $R= 0,5$ par GELM	98
3.2.2.4. Rendement théorique et rendement expérimental pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 0,5$ par GELM	99
3.3. Régénération des membranes	100
3.4. Conclusion	101
Conclusion générale	103
Références bibliographiques	106
Annexe	126
Publication	130

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les eaux usées sont devenues l'une des principales sources de contamination grave en raison de l'augmentation de la production et de l'utilisation des colorants synthétiques [1]. Il est possible que les eaux usées colorées s'infiltrent ou se déversent dans les eaux de surface et souterraines.

Une grande variété des colorants est utilisée dans les secteurs industriels tels que l'industrie textile, l'alimentation, le papier, les plastiques, les cosmétiques, etc. [2]. En fonction de leur structure, les colorants sont classés en trois catégories : anioniques, cationiques et non ioniques [3]. Par conséquent, en raison de leurs effets cancérigènes et de leurs structures complexes qui leur confèrent un caractère persistant et peu biodégradable, ces colorants peuvent être dangereux pour la santé humaine et l'environnement [4-6]. Les colorants cationiques ont une valeur de CL50 (La concentration létale médiane) inférieure à celle des autres molécules de colorants, ce qui les rend plus dangereux [7]. Pour réduire ou éliminer la propagation de ces colorants, diverses techniques et méthodes ont été utilisées et développées, nous citons : la coagulation [8], la dégradation catalytique et photocatalytique des colorants [9], l'ozonation [10], les méthodes biologiques [11], l'oxydation, l'adsorption, l'extraction, l'échange d'ions, la précipitation, l'électrolyse et la séparation par membrane [12], ou une combinaison de ces méthodes. Parmi les procédures antérieures de traitement de l'eau, l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) est apparu comme une alternative prometteuse à d'autres stratégies de réutilisation de l'eau [1]. La comparaison des techniques de membrane liquide émulsionnée (MLE) avec les méthodes conventionnelles présente plusieurs avantages importants [13,14]. La technique de MLE est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

L'objectif de cette étude englobe deux grandes parties. La première partie a pour but d'étudier l'extraction séparés des colorants cationiques (Rhodamine B, le verte de malachite et Méthyle Violet) et leurs mélanges à différents rapports volumiques de polluants par membrane liquide émulsionnée MLE. Tandis que la deuxième partie est consacrée à l'élimination de ces mélanges de colorants par la membrane liquide émulsionnée verte GELM.

Pour mener cette étude, nous avons fait appel, dans un premier temps, à un plan de criblage de Plakett-Burman, réalisé pour sélectionner les facteurs les plus influents sur l'efficacité de l'extraction des colorants (Rhodamine B, Vert de Malachite) et leurs mélanges à différent rapports volumiques de polluants dans une solution aqueuse. Les facteurs significatifs sont, par

la suite optimisés par la méthodologie des surfaces de réponses (Box –Behnken). La thèse est structurée de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui contient trois axes. Nous avons donné en premier lieu un aperçu général sur les colorants, la classification, la toxicité et les techniques utilisées pour le traitement. Ainsi que la méthode d'éliminations que nous avons choisies pour traiter cette pollution et le troisième axe est consacré à une généralité sur la méthodologie de planification appliquée pour traiter statistiquement les résultats obtenus.
- Le deuxième chapitre a pour objectif d'étudier l'élimination des colorants et leurs mélanges à différent rapport volumique de colorants par MLE avec et sans la présence de l'extractant, en utilisant deux plans d'expériences Plackett-Burman et Box-Behnken.
- Le troisième chapitre vise l'élimination de mélange de colorants à différents rapport volumique de polluants par GELM. Nous avons utilisé le plan d'optimisation de Box-Behnken pour trouver les meilleures conditions optimales qui donne les meilleurs rendements d'élimination des ces colorants. Une régénération des membranes vertes a été réalisée.
- Finalement, la conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et des recommandations sur les orientations futures potentielles pour faire avancer et étendre la recherche à d'autres utilisations.

Partie Théorique

Chapitre 1

Etude bibliographique

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. INTRODUCTION

Ces dernières années l'économie de l'eau "une ressource humaine vitale" est devenue l'un des domaines de recherche les plus prisés [1]. La contamination de l'eau est causée par une variété de matériaux organiques et inorganiques trouvés dans les déchets industriels tels que les textiles, le papier et l'imprimerie, qui sont le résultat de l'urbanisation et de l'industrialisation croissantes [2]. Les colorants synthétiques font partie des substances organiques les plus importantes fréquemment découvertes dans l'environnement en raison de leur utilisation généralisée dans de nombreuses industries [3, 4]. Parmi les différentes molécules de colorant, les colorants cationiques sont plus dangereux et toxique par rapport aux colorants anioniques [5,6], en raison de leur valeur CL50 plus faible [5]. C'est pourquoi l'élimination des colorants des eaux usées industrielles a fait l'objet d'une attention accrue ces dernières années, dans le but de préserver et d'améliorer la qualité de l'eau [7]. Par conséquent, ces dernières années, plusieurs techniques de récupération des colorants ont été décrites, telles que la filtration sur membrane [8], l'oxydation [9], l'adsorption électrochimique [10], l'échange d'ions [11], la coagulation [12], la floculation ionique [13] et l'émulsion liquide sur membrane [14].

En termes de simplicité de conception, de flexibilité, de coût initial, de sensibilité aux contaminants dangereux, de facilité d'utilisation et d'absence de génération d'espèces dangereuses complexes, le procédé MLE est apparu comme un substitut prometteur à d'autres stratégies de réutilisation de l'eau parmi les procédures antérieures de traitement de l'eau [15]. Un avantage évident de la technique MLE est le fonctionnement simultané des processus d'extraction et de décapage dans une seule unité [7]. Cependant, la performance de ce processus dépend de nombreux facteurs tels que la concentration de colorant, la composition de l'émulsion, le pH, la température et la durée de contact entre les phases. De nombreuses recherches ont utilisé une variété de techniques de conception expérimentale, telles que l'optimisation et l'identification de paramètres les plus efficaces [16, 17, 7] .

Par conséquent, le concept d'expériences a été utilisé pour analyser de manière exhaustive les conditions du processus afin d'obtenir des performances d'élimination des colorants plus élevées, des coûts moins élevés et des périodes de traitement plus courtes. En outre, l'adéquation du modèle produit a été examinée. Pour ce faire, on a appliqué le plan de criblage Plackett-Burman et le plan Box-Behnken afin d'identifier les principaux facteurs influents et leurs valeurs idéales, respectivement.

1.2. GENREALITE SUR LES COLORANTS

L'utilisation de colorants dans la vie humaine remonte à l'Antiquité. Les populations primitives utilisaient des peintures pour décorer leur corps. Les Égyptiens et les Prussiens de l'Antiquité utilisaient également des colorants pour colorer l'art rupestre et la céramique. À cette époque, les colorants utilisés étaient d'origine naturelle, extraits soit de plantes comme l'indigo, soit d'animaux comme carmin provenant de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels a duré jusqu'à la première moitié du XIXe siècle. Ensuite, ils ont été progressivement remplacés par des colorants synthétiques [18].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement important de composés chimiques organiques présents dans les effluents aqueux. Au cours des différentes étapes de l'application, on estime que 14×10^4 tonnes/an sont rejetées dans les eaux usées chaque année. Ainsi que 70% des colorants sont utilisés dans les textiles [19].

1.2.1. Définition et utilisation

Les substances chimiques colorées, naturelles ou artificielles, généralement organiques, sont appelées colorants [6], ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. [20-22]. Qui, dans certaines conditions, ont la capacité de colorer de façon permanente la surface sur laquelle ils sont appliqués [23]. Ces substances chimiques contiennent en effet des groupes auxochromes et chromophores des structures aromatiques conjuguées, qui lui confèrent la couleur et permettent sa fixation respectivement [24-23]. Ces groupements se distinguent par leur capacité à absorber la lumière visible, qui va de 380 à 780 nm. L'absorption sélective de l'énergie par des groupes d'atomes spécifiques appelés chromophores entraîne la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion [25].

Tableau 1.1. Principaux groupements auxochromes et chromophores [23,25,26].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

La molécule colorante appelle chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [23]. Les groupement chromophores sont présentés par ordre décroissant d'intensité dans le tableau 1.1, d'autres groupes d'atomes dans le chromogène renforce ou modifier la couleur, grâce au chromophore, ce sont les groupes d'auxochromes.

1.2.2. Classification des colorants

Il n'existe que quelques dizaines de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Ces derniers peuvent être classés en fonction de leur composition chimique ou de leur application sur différents substrats (textiles, papier, plastique, cuir, etc.), la seconde classification est fondée sur la nature du chromophore.

➤ *Classification chimique*

Le classement des colorants selon leur structure chimique (tableau 1.2) repose sur la nature du groupement chromophore (tableau 1.1) [27]. Il existe 20 à 30 groupes de colorants distincts : nous mettrons ici l'accent sur les plus utilisés.

➤ *Classification tinctoriale*

Ce type de classification nous permet de connaître les domaines d'application des colorants. S'intéresse principalement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture, à leur affinité pour les différentes fibres textiles et à la manière dont la fixation se produit. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

1.2.3. Toxicités des colorants

Selon une étude comparant les valeurs de DL50 aux classifications chimiques et tinctoriales des colorants, les colorants cationiques sont les colorants organiques synthétiques les plus dangereux [30].

➤ *Toxicité des colorants triphénylméthanés*

Les composés appartenant à la famille des triphénylméthanés sont génotoxiques pour les cellules de mammifères et de bactéries [31,32]. Les triphénylméthanés sont principalement cancérigènes par leurs métabolites leuco, dont les dérivés N- diméthylé sont produits par des levures ou des bactéries [26]. Avant d'entrer directement en contact avec l'ADN. Ces substances peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques [32].

Tableau 1.2. Classification chimique des colorants [19, 26,28].

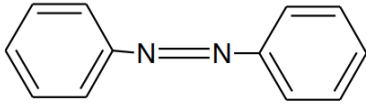
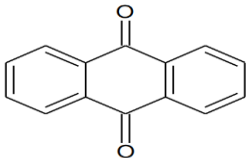
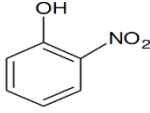
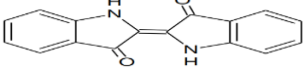
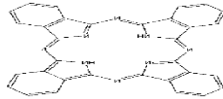
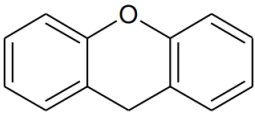
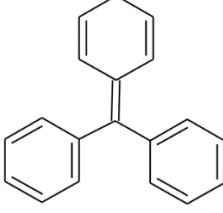
<i>Colorants</i>	<i>Caractéristiques et propriétés générales</i>	<i>Structure (squelette des colorants)</i>
<i>Azoïques</i>	<ul style="list-style-type: none"> - L'existence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-), qui peut être ajouté à la molécule de nombreuses fois pour créer des triazoïques, des diazoïques, etc. - Ils représentent la moitié de la production mondiale de colorants. - Classés comme acides, basiques, directs, réactifs, solubles dans l'eau, en dispersion. - Ils sont toxiques, cancérigènes et résistants aux thérapies biologiques. 	
<i>Anthraquinoniques</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Leur chromophore est un anneau de quinonique peuvent être liés des groupes hydroxyles ou aminés. - Ce sont les plus importants après les colorants azoïques. - Leur forme générale est obtenue à partir de l'anthracène. - Ils couvrent tout le spectre des teintes jaunes, orange et rouges. - Couleurs vibrantes et résistantes à la lumière, en particulier dans les bleus et les turquoise. 	
<i>Nitrés et nitrosés</i>	<ul style="list-style-type: none"> - La présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho par rapport à un groupe donneur d'électrons (tel qu'un groupe amino ou hydroxyle). - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher. 	
<i>Indigoïdes</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Sa forme générale est dérivée de l'indigo. - Il présente une faible solidité à la lumière et une remarquable résistance aux traitements de lavage. 	
<i>Phtalocyanines</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome de cuivre central. - Utilisé dans la teinture des fibres textiles et dans l'industrie des pigments de peinture. 	
<i>Xanthènes*</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Substances comprenant des dérivés de la fluorescéine halogénée. - Elles présentent une forte fluorescence. - Il est généralement connu qu'elles peuvent être utilisées comme traceurs d'écoulement dans les rivières souterraines ou comme marqueurs lors d'accidents maritimes. - Ils sont utilisés comme colorants dans l'imprimerie, les textiles, l'alimentation et les cosmétiques. 	
<i>Triphénylméthanes*</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Sont dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. - On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. - Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. - Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. - Ils ne sont pas seulement utilisés dans l'industrie. Ils servent également de marqueurs biologiques et d'agents antifongiques pour les poissons et les volailles dans l'industrie médicale. 	

Tableau 1.3. Classification tinctoriale des colorants [23,27-29]

<i>Colorants</i>	<i>Caractéristiques et propriétés générales</i>
<i>Réactifs</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. - Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. - Solubles dans l'eau.
<i>Colorants à mordant</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable.
<i>Colorants de cuve</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation. -Insolubles dans l'eau.
<i>Directs</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Capacité à créer des charges, positives ou négatives, qui sont attirées par les charges de la fibre de manière électrostatique. -Forte affinité pour les fibres cellulosiques sans nécessiter de mordant (teinture directe du coton). - Faible résistance aux processus de lavage, faible coût et simplicité d'utilisation.
<i>Basiques ou cationiques*</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Ils créent également des liaisons entre leurs sites cationiques et anioniques sur les fibres. -Faible résistance à la lumière. -Ils sont solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques). -Sont des colorants azoïques, anthraquinoniques ou triphénylméthaniques.
<i>Acides ou anioniques</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Extrêmement solubles dans l'eau (en raison de leurs groupes sulfonates ou carboxylates). - Affinité élevée aux fibres textiles. -Utilisé pour colorer certaines fibres acryliques modifiées (polyamide, nylon) et des fibres animales (soie, laine). -Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants chimiques, les anthraquinones et les azoïques.
<i>Dispersés</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. -Ils sont très peu soluble dans l'eau.

De plus, des études sur le poisson zèbre ont démontré que la rhodamine B a un impact négatif sur la reproduction, avec des conséquences transgénérationnelles observées dans la génération suivante [33].

Sur le plan environnemental, des études menées sur la microalgue d'eau douce, la Rhodamine B augmente le stress oxydatif, limite la croissance, modifie la forme des cellules et diminue la production de pigments et de protéines [34].

Ces résultats soulignent la nécessité de traiter la rhodamine B avec prudence et d'évaluer minutieusement ses effets sur l'environnement et la santé humaine.

➤ *Toxicité des colorants xanthènes*

Bien que les colorants xanthéniques soient largement utilisés dans de nombreux processus biologiques et commerciaux, leur toxicité est préoccupante. Des recherches ont montré leur

impact négatif sur un certain nombre d'organismes, en particulier leur toxicité pour de nombreuses espèces d'insectes et leur phototoxicité pour les larves de nématodes gastro-intestinaux bovins, un phénomène principalement lié à la photooxydation induite par la lumière [35-41]. Ces colorants sont également particulièrement stables chimiquement, ce qui accroît le risque de bioaccumulation et d'effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques en les rendant résistants aux processus de dégradation naturelle et en favorisant leur persistance dans l'environnement [26]. C'est pourquoi des précautions rigoureuses doivent être prises lors de leur manipulation afin de réduire leur impact négatif sur l'environnement et la santé humaine.

1.2.4. Procèdes d'élimination des colorants

Il existe trois catégories de méthodes de dépollution qui sont le plus souvent utilisées dans l'industrie textile [19,42]. On peut distinguer trois catégories :

➤ *Physiques et physico-chimiques*

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption (sur charbon actif).
- Osmose inverse, filtration.
- Les techniques membranaires.

➤ *Biologique*

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

➤ *Chimique*

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂S₂O₄).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

On s'intéresse dans cette thèse aux procédés membranaires.

1.3. MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONEE

Les procédés de séparation membranaire sont actuellement considérés comme des technologies avancées. Les membranes sont utilisées dans une grande variété d'applications et ont pris une importance significative dans la technologie chimique [43]. La membrane liquide est essentiellement composée d'une couche organique (phase organique) qui sépare l'une de l'autre

deux phases aqueuses voisines, dont l'une est contaminée et l'autre réceptrice. Un agent tensioactif, un diluant et un agent d'extraction composent la phase organique (membrane) [44]. Généralement, les membranes liquides émulsionnées se sont des émulsions multiples de type eau/huile/eau. Une fine émulsion de la phase réceptrice de la membrane est créée et stabilisée par un tensioactif pour créer cette membrane. L'émulsion eau/huile/eau résultante est ensuite mélangée pour former une double émulsion pendant la phase d'alimentation (Figure 1.1). Par conséquent, l'émulsion entoure la phase réceptrice et le transfert se fait de l'extérieur vers l'intérieur de la membrane [45].

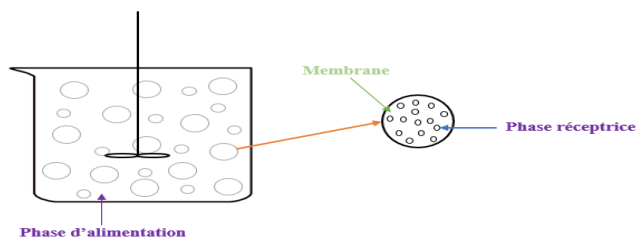


Figure 1.1. Membrane liquide émulsionnée.

1.3.1. Procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE)

L'extraction par MLE, présentée schématiquement à la figure 1.2, implique tout d'abord la préparation d'une émulsion stable par agitation à grande vitesse (émulsification). Elle est ensuite dispersée dans une phase aqueuse externe appelée phase d'alimentation (externe). Le soluté se diffuse à travers la membrane jusqu'à la phase interne de piégeage et s'y concentre. L'extraction et la désorption se déroulent simultanément en une seule étape. Ensuite, la gravité sépare l'effluent de l'émulsion par décantation. La séparation en deux phases non miscibles s'effectue par désémulsification. La phase membranaire peut être réutilisée dans une autre application. La phase réceptrice, désormais enrichie en soluté, peut subir un traitement supplémentaire en fonction de sa composition ou être simplement évacuée [46].

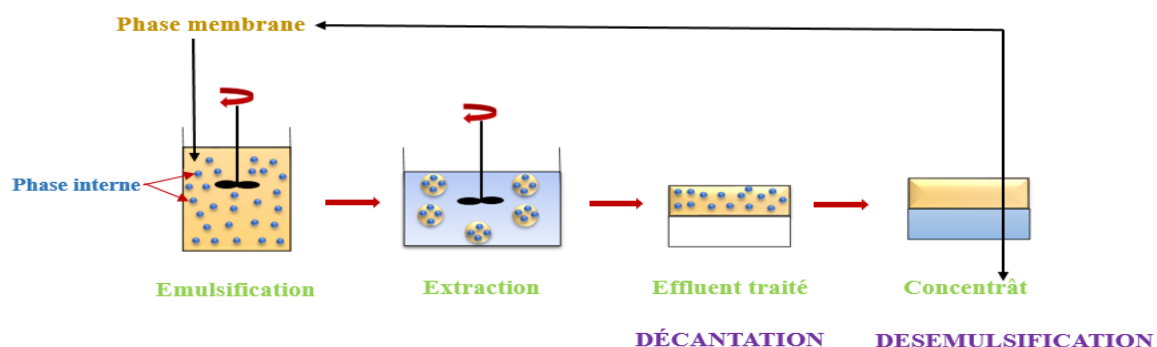


Figure 1.2. Etapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

1.3.1.1. Emulsion

L'émulsion est formée d'une phase hydrophile (eau) et d'une phase lipophile (huile). La phase aqueuse contient un réactif pour piéger le soluté à séparer. Cette phase est uniformément dispersée dans la phase huileuse. La phase organique est constituée d'un ou plusieurs tensioactifs (émulsifiants) et d'un extractant qui sont solubilisés dans un diluant.

Tableau 1.4. Composition de l'émulsion.

<i>Composition</i>	<i>Définition</i>	<i>Types</i>
<i>Tensioactif</i>	Les composés tensioactifs ou agents de surface, une molécule amphiphile, constitué de deux partie de polarité différente. L'une des partie apolaire, hydrophobe, généralement lipophile, constituée le plus souvent d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées, aliphatique, linéaire, ramifiées ou aromatique. Et l'autre partie polaire, hydrophile, présente une affinité pour l'eau et est constituée d'un ou plusieurs groupements polaires ioniques ou non ioniques [48].	Il est possible de distinguer différents types d'agents de surface en fonction de la structure et de la nature du composant hydrophobe ainsi que de l'état ionique ou non ionique de la tête polaire [49]. De cette différence on peut avoir deux classes de tensioactifs [50] : <ul style="list-style-type: none"> - Les tensioactifs anioniques. - Les tensioactifs cationiques. - Les tensioactifs non ioniques.
<i>Extractant</i>	Dans la phase membranaire, il y a un transporteur, également appelé extractant. Il est utilisé pour faciliter le transport du soluté à travers la membrane vers la phase interne de réception [51].	Le comportement chimique de l'extractant est généralement classé dans les trois catégories suivantes [52, 53,54]: <ul style="list-style-type: none"> - Extractants solvatants. - Extractants acides ou échangeurs de cation. - Extractants basiques ou échangeurs d'anion.
<i>Diluant</i>	Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel. Il s'agit d'une substance dont la fonction principale est d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'agent d'extraction : masse volumique, viscosité, volatilité, tendance aux entraînements mécaniques, etc. [53].	En désigne deux types [55] : <ul style="list-style-type: none"> -Les diluants aliphatiques. - Diluants aromatiques.
<i>Phase interne</i>	L'objectif de l'agent de piégeage est de réagir chimiquement avec le soluté dans les gouttelettes de la phase interne et de le transformer en une molécule insoluble dans l'eau. Par le biais d'une réaction chimique, le soluté est transformé en une substance qui ne peut pas diffuser dans la direction opposée et qui est soluble dans la membrane [47].	Selon l'espèce extraite, il peut s'agir d'un acide ou d'une base [47].

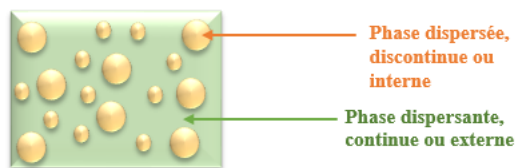


Figure 1.3. Représentation schématique d'émulsion [47].

1.3.1.2. Différents 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) [49]. Indépendamment de leur composition chimique, les émulsions sont divisées en deux types (figure) :

- Emulsion directe « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.
- Emulsion inverse « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau.

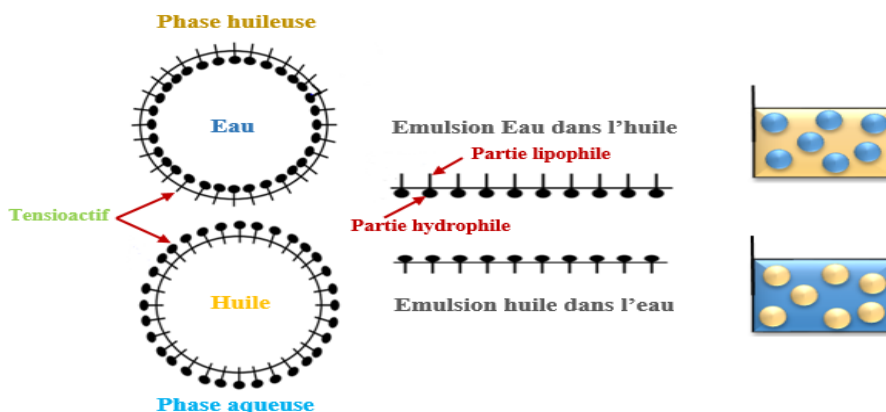


Figure 1.4. Différents types d'émulsion.

Le type d'émulsion dépend de la nature de la phase dispersée, du mode de préparation et des proportions relatives des constituants [50]. Il dépend également de l'absence de miscibilité entre ces deux liquides, qui résulte d'une différence de nature entre les interactions principalement responsables de leurs cohésions respectives [51].

1.3.1.3. Rupture de l'émulsion (Désémulsification)

La désémulsification est l'une des étapes cruciales du processus d'extraction de MLE. À cette étape, un processus de désémulsification est généralement utilisé pour séparer deux liquides

non miscibles (la phase membrane huileuse contenant le tensioactif et l'extractant et la phase aqueuse interne contenant le soluté fortement concentré). Ensuite, la phase membrane devrait être réutilisée et la phase interne enrichie est récupérée ou jetée [55, 56].

Les processus de désémulsification se déroulent en trois phases :

- 1- Coalescence et croissance des gouttelettes de la phase interne.
- 2- Décantation des gouttelettes.
- 3- Coalescence des grandes gouttelettes, aqueuses et organiques, avec leurs phases respectives.

Jusqu'à aujourd'hui, les techniques de désémulsification des émulsions eau-huile-eau les plus utilisées sont des traitements chimiques et traitements physiques [49, 57-63].

1.4. ETUDE DE L'ELIMINATION DES COLORANTS PAR MLE

Voici quelques exemples remarquables des nombreuses recherches scientifiques qui ont porté sur l'utilisation de membranes liquides émulsifiées pour l'extraction des colorants cationiques:

- *Étude de l'efficacité de la membrane liquide émulsionnée pour l'élimination du vert de malachite [64].*

Cette étude a examiné l'efficacité de la méthode de la membrane d'émulsion liquide (MLE) pour extraire le colorant cationique vert de malachite (MG) des eaux usées. Le système MLE se compose d'une phase membranaire (n-hexane et Span80), d'une phase de décapage (acide nitrique 0,5 M) et d'une phase d'alimentation (MG). Les chercheurs ont étudié l'impact de plusieurs paramètres, tels que le rapport volumique de la membrane à la phase d'alimentation, le rapport volumique entre les phases membranaires et décapage, la concentration initiale de colorant, la vitesse d'agitation, la concentration de tensioactif, le temps d'extraction et le temps d'émulsification. Les résultats ont montré que, dans des conditions optimales, la méthode MLE permettait d'éliminer presque **100%** du colorant MG de la phase d'alimentation.

Application d'une membrane liquide émulsionnée pour l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse : Études d'extraction et de stabilité [22].

Cette étude examine l'utilisation de la technique de la membrane d'émulsion liquide pour l'élimination de MG des solutions aqueuses. L'objectif de l'étude est d'identifier les conditions optimaux pour l'extraction des MG en tenant compte d'un certain nombre de facteurs notamment : la concentration tensioactif et de l'extractant, le type de phase de stripping, la proportion de volume de la solution de stripping par rapport à la membrane. Les conditions optimales suivantes ont été trouvées pour une efficacité d'élimination maximale de **94,99%** :

2% m de Span 80, 2% de D2EHPA comme agent de stripping, 0,1 N HCl, le rapport entre le volume de la membrane et la phase de stripage est de 1.

- *Optimisation et prédiction de l'élimination du colorant cationique safranine-O d'une solution aqueuse par une membrane liquide en émulsion à l'aide d'un modèle hybride ANN-PSO (réseau neuronal artificiel - optimisation par essais de particules) et de la méthodologie de la surface de réponse (RSM) [65].*

Ce travail utilise la méthode de la membrane d'émulsion liquide pour éliminer le colorant cationique safranin-O en solutions aqueuses. Afin de prévoir l'efficacité de l'élimination des colorants en fonction de plusieurs paramètres, tels que la concentration de tensioactif, la concentration de la phase interne (acide sulfurique), la concentration du colorant et la vitesse d'agitation. Les chercheurs ont créé un modèle hybride qui combine les réseaux neuronaux artificiels (ANN) et l'optimisation par essaims de particules (PSO). Le processus MLE a atteint une efficacité d'élimination de **99,69 %** en seulement 2 minutes sous des conditions optimales. L'étude a permis de visualiser les relations entre les variables affectant l'efficacité de l'élimination à l'aide de la méthodologie de la surface de réponse.

Synergie de l'Aliquat336-D2EHPA comme transporteur sur la sélectivité de l'extraction de colorants organiques par un procédé de membrane liquide en émulsion [66].

L'étude porte sur l'extraction et la récupération de colorants réactifs, notamment des colorants anioniques et cationiques, à l'aide d'une technique de membrane liquide. En utilisant l'acide salicylique (SA) comme donneur de protons et un transporteur synergique (Aliquat 336-D2EHPA), en mettant l'accent sur les rôles de divers facteurs tels que la synergie des supports, la concentration des tensioactifs et les extractants. Les principales conclusions indiquent que si l'ajout d'acide salicylique peut améliorer la récupération des colorants dans une certaine mesure, l'efficacité maximale nécessite une vitesse d'agitation et une durée d'extraction appropriées. Les colorants anioniques (Orange 3R, Rouge 3BS, Bleu Turquoise et Noir B) ont des pourcentages d'élimination de **91,27%**, **97,69%**, **98,97%** et **99,83%**, respectivement. Les pourcentages d'extraction respectifs de ces colorants cationiques de **6,1%** et **25,8%** montrent qu'il n'y a pas suffisamment d'interaction entre les colorants cationiques et le support pour permettre une extraction efficace.

- *Procédé de récupération de colorant basique à partir des eaux usées à l'aide d'un extracteur continu par membrane liquide à émulsion assistée par support [67].*

Cet article examine l'extraction et la récupération de colorants, en particulier le colorant bleu de méthylène, à partir des eaux usées utilisées dans l'industrie textile à l'aide d'une technologie de liquide en émulsion à membrane continue. Les principales conclusions de l'étude incluent :

- Après 15 minutes, la concentration en bleu de méthylène atteint un maximum de 25 ppm, augmentant ainsi l'efficacité de l'extraction.
- L'efficacité du décapage change avec la concentration du colorant, montrant une instabilité à des concentrations plus faibles (10 à 20 ppm) car le complexe porteur-colorant est retenu dans la membrane. Le stripping et la récupération à 25 ppm sont efficaces respectivement à **98,5%** et **96,6 %**.
- Le volume d'émulsion dans la solution externe, ou le rapport de traitement, affecte l'efficacité de l'extraction. Un rapport de 1:5 est optimal pour l'extraction, mais un rapport de 1:10 montre l'efficacité optimale du décapage et de la récupération.

En conclusion, la méthode ELM est efficace pour extraire et récupérer le colorant bleu de méthylène, les meilleures circonstances étant trouvées pour améliorer son efficacité.

Extraction et désextraction d'un colorant cationique à l'aide d'une membrane liquide émulsionnée dans une solution aqueuse [68].

Ces études se concentrent sur l'extraction du colorant bleu de méthylène à l'aide de membranes liquides émulsifiées, en utilisant le Span80 comme tensioactif, le D2EHPA comme extractant et l'hexane comme diluant. Les principales conclusions démontrent qu'une émulsion stable peut être créée avec des paramètres spécifiques, notamment le rapport O/A optimal, la vitesse d'agitation et les concentrations d'agent d'extraction et de tensioactif. L'étude souligne l'importance de ces paramètres pour optimiser l'efficacité de l'extraction et les applications possibles de cette technologie dans le traitement des eaux colorantes réactives en obtenant un rendement élevé de **98,15 %** avec 1M de H₂SO₄.

Modélisation de l'extraction de colorants et de leurs mélanges à partir d'une solution aqueuse à l'aide d'une membrane liquide en émulsion [69].

La recherche propose une étude approfondie de modélisation mathématique qui se concentre sur l'utilisation de membranes à émulsion liquide pour extraire des colorants, en particulier le bleu de méthylène et le violet de cristal, à partir de solutions aqueuses. Cette extraction est un processus complexe influençant par divers facteurs, notamment la concentration de surfactant, la vitesse d'agitation et le rapport de volume entre les phases huileuse et aqueuse. Les résultats expérimentaux montrent que le pourcentage d'extraction peut varier en fonction de ces paramètres, avec des observations indiquant que la compétition entre les deux colorants peut réduire l'efficacité d'extraction par rapport aux systèmes à un seul composant. De plus, des phénomènes tels que la rupture de l'émulsion et le transport diffusif jouent un rôle crucial dans la dynamique de l'extraction, affectant ainsi la stabilité et l'efficacité du processus au fil du temps. Ces résultats soulignent l'importance d'optimiser les conditions expérimentales pour

maximiser l'élimination des colorants dans les applications de traitement des eaux usées. *Optimisation de la décoloration de l'eau à l'aide d'une huile de cuisson usagée : une membrane liquide émulsionnée verte. Application de la méthode RSM [70].*

Cette étude examine l'utilisation de membranes à émulsion liquide et de membranes à émulsion liquide verte (GELM) pour extraire un colorant cationique méthyl violet (MV), en mettant l'accent sur l'utilisation de l'huile de cuisson usagée comme solvant rentable et non toxique. Les facteurs importants sur l'extraction de MV sont : Le rapport organique-aqueux (O/A), la concentration du MV, la concentration de la phase interne et la teneur en tensioactifs. Ces paramètres ont été évalués à l'aide d'un plan de Box-Behnken, avec des résultats indiquant que des concentrations optimales sont nécessaires pour éviter l'instabilité de l'émulsion, en 5 min, l'extraction du colorant cationique est réalisée. L'étude démontre que l'huile de cuisson usagée peut être utilisée comme solvant dans le processus GELM avec une efficacité d'extraction de **99,1%** sans extractant.

Application d'une membrane liquide en émulsion verte non toxique préparée à partir d'huile de tournesol pour la décoloration de l'eau : Optimisation du processus par la méthodologie de la surface de réponse [1].

Cette recherche donne un aperçu des études sur l'extraction du colorant cationique violet de méthyle 2B à l'aide de plusieurs techniques membranaires, en mettant l'accent sur l'application des membranes liquides à émulsion verte (GELM) fabriquées à partir d'huile de tournesol. Les chercheurs décrivent comment utiliser des plans d'expérience tels que les méthodes de Plackett-Burman et de Box-Behnken pour optimiser des paramètres et déterminer les facteurs les plus importants tels que la concentration de HCl, le rapport A/O et la concentration de tensioactif. Les résultats démontrent que dans des conditions idéales, l'efficacité de l'élimination des colorants peut atteindre plus de **97%**, ce qui souligne les avantages de l'utilisation d'huiles alimentaires dans les processus membranaires par rapport aux solvants conventionnels en termes d'environnement.

Application de l'huile de paraffine alimentaire pour l'élimination des colorants cationiques de l'eau à l'aide d'une membrane liquide en émulsion [6].

Cette étude examine l'efficacité de l'extraction de colorants cationiques (bleu de méthylène, cristal violet et violet de méthyle) à partir d'eaux contaminées en utilisant de l'huile de paraffine alimentaire comme diluant dans la technique de la membrane d'émulsion liquide. Il détermine les paramètres idéaux pour l'efficacité de l'extraction et la stabilité de l'émulsion, tels que le rapport entre l'huile et l'heptane, la durée de l'émulsification, la concentration de tensioactif et

la concentration de la phase interne. Les résultats montrent une grande efficacité d'extraction pour une variété de colorants, tels que MB : **97%**, CV : **98%** et MV : **100%** ainsi que le mélange de ces colorants est supérieur à **95%**. Ils montrent également que cette méthode écologique de traitement des eaux usées est prometteuse et qu'elle constitue un substitut plus sûr aux solvants organiques conventionnels.

1.5. METHODE STATISTIQUE POUR TRAITEMENT DES RESULTATS

1.5.1. Plan d'expérience

Un plan d'expérience est une méthode de planification et d'organisation d'expériences scientifiques et industrielles permettant de retirer les informations correspondant à l'objectif prédéfini. Leur objectif est recueillir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations par rapport à l'objectif que l'on s'est fixé. La planification d'expérience est utilisée dans différents domaines scientifiques, notamment la physique, la chimie, le calcul numérique, l'agronomie, la biologie, le marketing et la mécanique. Et ce à tous les niveaux, de la recherche fondamentale [71-73].

Il existe plusieurs plans d'expérience significatifs qui permettent différentes approches pour résoudre des problèmes expérimentaux. Chaque type de plan est le résultat d'un équilibre entre la quantité d'expériences et le niveau de précision souhaité dans les réponses, tout en prenant en compte les limites du domaine expérimental étudié. Il existe trois grandes familles de plans d'expérience (figure 1.5).

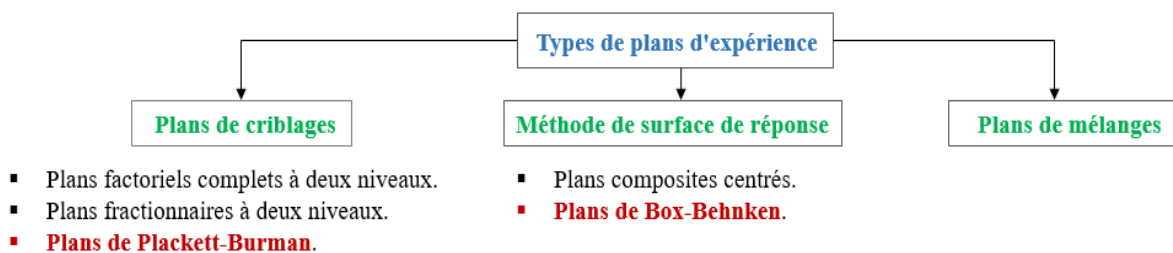


Figure 1.5. Différents types des plans d'expériences.

On a utilisé les plans d'expériences pour traiter nos résultats, le logiciel appliqué dans cette étude est le MINITAB. En s'intéresse seulement par deux plans qui sont : le plan de criblage Plackett-Burman, et le plan d'optimisation Box-Behnken.

1.5.1.1. Plans de Plackett et Burman

En 1946, R.L. Plackett et JP. Burman ont publié leur étude dans *Biometrika*. Ils décrivent comment créer des stratégies permettant d'étudier de nombreux facteurs avec peu d'expériences. Ils attribuent à chaque facteur deux niveaux et supposent que toutes les interactions entre facteurs sont insignifiantes au vu des effets principaux [74]. La méthode la plus intéressante est la stratégie des 12 expériences de Plackett-Burman, qui permet d'étudier 11 facteurs dans 12 expériences [75]. Le plan de Plackett-Burman est basé sur la matrice de Hadamard, qui possède les propriétés suivantes [64] :

- Les éléments sont +1 et -1.
- Le nombre de lignes (ou de colonnes) dans une matrice carrée peut être égal à deux ou multiple de quatre.
- Ces matrices sont orthogonales, ce qui signifie que le produit scalaire de deux lignes (ou colonnes) est égal à zéro.

L'inconvénient le plus important des plans fractionnaires est leur vulnérabilité à l'hypothèse de linéarité variable (la variation de la réponse est linéaire lorsque le facteur passe du niveau -1 au niveau +1). Seule une approximation préliminaire du modèle physique est réalisée par modélisation mathématique. Pour obtenir des modèles de second degré. Il faut examiner des plans comportant un nombre plus élevé de niveaux de facteurs [70].

1.5.1.2. Plans de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 un nouveau type de plan d'expérimentation qui permettait d'estimer certaines interactions, pour les modèles du second ordre. Il n'y a que trois valeurs possibles pour les facteurs de cette matrice : -1, 0 et +1. De plus, elle contient la fonction de séquentialité, qui permet d'étudier les k premiers facteurs tout en conservant la possibilité d'ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués [76]. Les plans du Box-Behnken pour 4 et 7 facteurs sont isovariants et les autres sont presque isovariants. Ils peuvent respecter le critère de presque orthogonalité, si on met 4 points au centre pour le plan à 3 facteurs et 12 points au centre pour le plan à 4 facteurs. Ces plans BB ont cependant l'avantage d'être abordables, ce qui les rend particulièrement utiles pour des tests expérimentaux coûteux. Ils exigent relativement peu d'essais.

1.5.2. Choix d'un plan d'expériences

Le choix judicieux d'un plan d'expérience permet de maximiser la quantité d'informations que l'on peut obtenir pour un effort expérimental donné. Les objectifs de l'expérience et le nombre

de paramètres étudiés influencent le choix du plan d'expérience. Les différents types de plans expérimentaux sont présentés ci-dessous en fonction des objectifs expérimentaux [77].

Objectifs comparatifs : Si un ou plusieurs facteurs sont étudiés, mais que l'objectif principal de l'expérience est de tirer une conclusion sur un facteur significatif, et que la question pertinente est de savoir si le facteur est significatif ou non. Nous sommes actuellement confrontés à un problème comparatif qui nécessite une stratégie comparative pour être résolu.

Objectifs de criblage : L'objectif principal de l'expérience est de distinguer ou d'isoler les effets principaux les moins significatifs des effets secondaires les moins significatifs. Ces plans sont aussi nommés plans des effets principaux.

Objectifs de la méthode de la surface de réponse: L'expérience a pour but de simuler les expériences afin de déterminer les meilleures conditions de fonctionnement, de quantifier les interactions et les effets quadratiques, et de fournir une image générale de la surface de réponse étudiée. Pour cette raison, ces plans sont nommés les plans de la méthode de surface de réponse.

Objectif d'optimisation des réponses quand les facteurs sont des proportions d'un mélange: Un plan de mélange est nécessaire si vous avez des variables qui sont des proportions d'un mélange et que vous souhaitez déterminer les combinaisons idéales de variables pour optimiser ou minimiser une réponse.

Objectif d'un modèle de régression : La conception de la régression est nécessaire si vous souhaitez obtenir une estimation solide des paramètres du modèle et modéliser une réponse comme une fonction mathématique de quelques composants discrets.

Tableau 1.5. Choix des plans d'expériences selon les objectifs et le nombre les facteurs [75].

N° des facteurs	Objectif comparatif	Objectif criblage	Objectif surface de réponse
2-4	Plans en blocs randomisés	Plans factoriels complets ou fractionnaire	Plans composite ou Box-Behnken
5 ou plus	Plans en blocs randomisés	Plans factoriels Fractionnaire ou Plackette-Burman	Cribler premièrement pour réduire le nombre des facteurs

1.6. CONCLUSION

Cette revue bibliographique couvre les colorants et leurs classifications, les impacts de la pollution de l'eau par les colorants et les méthodes utilisées pour traiter les effluents chargés en colorants.

La technique de membrane à émulsion liquide (MLE) qui présente plusieurs avantages en matière d'élimination des colorants. Elle permet une faible consommation de composés chimiquement réactifs, une grande capacité d'extraction et une bonne sélectivité par rapport aux les procédés traditionnelles. De plus, elle permet un traitement efficace même à de faibles concentrations de polluants, réduisant ainsi l'impact environnemental et les coûts associés au traitement des effluents.

Les plans d'expérimentation qui permettraient de maximiser l'efficacité du procédé MLE tout en minimisant les coûts des expériences. L'approche méthodologique décrite permet d'étudier facilement comment différents paramètres influencent l'extraction des colorants et d'identifier les meilleures conditions du procédé. Elle contribue ainsi à améliorer la compréhension du procédé et à le rendre efficace pour une utilisation industrielle.

Partie expérimentale

Chapitre 2

*Extraction des polluants par
membrane liquide
émulsionnée*

CHAPITRE 2 : EXTRACTION DES POLLUANTS PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

2.1. INTRODUCTION

La croissance exponentielle et l'expansion de l'industrie entraînent des dommages environnementaux. La contamination de l'environnement a été un problème majeur au cours des dernières décennies [1]. Les eaux usées sont contaminées par des polluants organiques, notamment des colorants, des métaux lourds et par divers ions toxiques. Plusieurs maladies peuvent être provoquées par ces contaminants dans l'environnement aquatique [2]. C'est pourquoi la communauté scientifique s'est réunie pour concevoir un plan visant à réduire cette contamination en utilisant plusieurs méthodes de séparation, telles que : l'adsorption [3], la lixiviation [4], l'extraction liquide-liquide [5] et l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE), etc. [6, 7].

Cette dernière technique présente plusieurs avantages. On cite quelques-unes : une cinétique rapide, une conception simple et une facilité d'utilisation en ont fait la méthode la plus efficace pour traiter les effluents industriels [8].

Dans ce chapitre, Nous nous sommes intéressés à la technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée basée sur l'élimination des colorants cationiques : Malachite Green (MG) et la Rhodamine B (Rh-B) considérés comme étant les polluants ciblés dans notre étude traité seule et en mélange.

La première partie expérimentale de ce travail de la thèse à porte sur l'étude de l'extraction de Rh-B en faisant varier la nature du diluant en présence et en absence de l'extractant .

La deuxième partie concerne l'élimination du MG toujours en présence et absence de l'extractant. On conclut le travail par l'extraction du mélange MG-Rh-B à différents compositions des deux polluants en phase externe.

2.2. MATERIELS ET REACTIFS

2.2.1. Réactifs

Les propriétés physicochimiques des composés utilisés dans cette étude sont résumées dans les tableaux suivants.

Tableau 2.1. Propriétés physico-chimiques des colorants Rhodamine B (Rh-B), vert de malachite (MG) et méthyl violet (MV) [9-10].

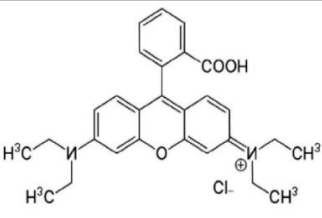
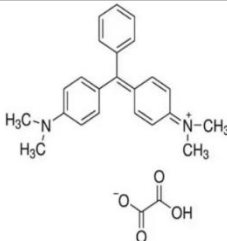
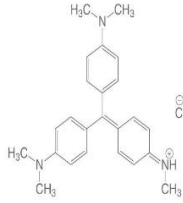
Nom	Rhodamine B (Rh-B)	Malachite green	Méthyl violet
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
MM (g/mol)	479,01	463,50	407,979
Type	Colorant basique	Colorant basique	Colorant basique
Catégorie chimique	Xanthènes	Triphénylméthane	Triphénylméthane
Solubilité	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau
Longueur d'onde nm	554	618	585
Structure chimique			

Tableau 2.2. Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits	Fournisseur	Nom chimique	MM (g/mol)
Tensioactifs (surfactants)	Span 80 C ₂₄ H ₄₄ O ₆	Sigma Aldrich	Sorbitan Monooléate 428,60
Extractant	TBP C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	Fluka	Tributyl de phosphate 266,32
Phase aqueuse	H ₂ SO ₄	Biochem	Acide sulfurique 98,08
Diluants	CHCl ₃	Sigma Aldrich	Chloroforme 119,38
	CH ₂ Cl ₂	Merck	Dichlorometane 84,93
	C ₈ H ₁₀	Cheminova	Xylène 106,16
	C ₆ H ₁₂	Riedel-de Haën	Cyclohexane 84,16
	C ₇ H ₈	Sigma Aldrich	Toluène 92,14

2.2.2. Matériels

Le tableau 2.3 résume le matériel utilisé dans ce travail et leur marque.

Tableau 2.3. Caractéristiques et spécificités des matériels utilisés.

Matériels	Marque
Un homogénéisateur de type	Moulinex active flow technologie (à deux vitesses)
Agitateur magnétique	Janke et Kunkel, GMBH et CO.Kg ,15W
spectrophotométrie UV-visible	PRIM-SECOMAM
Agitateur mécanique	Janke et Kunkel, RW20
pH-mètre	InoLab

2.3. METHODE D'ANALYSE

Les concentrations de colorants sont calculées à l'aide d'un spectrophotomètre visible (PRIM-SECOMAM). Une cuve en verre avec une longueur de trajet optique d'un centimètre a été utilisée.

Nous avons d'abord effectué un balayage, pour trouver la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale. Nous avons préparé une solution contenant le colorant ou les colorants (Rh-B, MG, Rh-B+MG) à une concentration bien déterminée. Puis, on trace les courbes d'étalonnage de chaque polluant (voir annexe).

2.4. EFFET DU DILLUANT SUR L'EXTRACTION DU RHODAMINE B PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULTIONNEE

2.4.1. Mode opératoire et matrice expérimentale

Le processus d'extraction consiste à éliminer un polluant organique chargée avec une concentration de 10 ppm de Rh-B. Pour cela, l'émulsion E/H (composée de phase organique et phase interne) est dispersée dans un volume de la phase externe (Rh-B). On a choisi deux membranes séparées pour l'élimination de Rh-B en changeant le type de diluant, en choisissons le transfert de type 2 (en présence d'extractant). La membrane est composée de l'extractant, le tensioactif, la phase interne (H₂SO₄) et un diluant (dichlorométhane ou chloroforme). Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un appareil de marque InoLab.

Pour l'extraction du colorant cationique Rhodamine B par les deux membranes liquides émulsionnées, on a varié sept paramètres affectant le processus. On a gardé les niveaux

supérieurs et inférieurs des six facteurs pour les deux membranes sauf le temps d'émulsion est changé.

La réponse choisie est le rendement de l'extraction sont indiquée par l'équation suivante :

$$Y(\%) = \left[1 - \frac{[\text{Colorant}]_f}{[\text{Colorant}]_0} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Où :

Y : Le rendement de l'extraction en pourcentage en %.

[Colorant]_f : La concentration finale du colorant en ppm.

[Colorant]₀ : La concentration initiale du colorant en ppm.

Tableau 2.4. Matrice des essais pour l'extraction de Rh-B selon le plan de criblage.

Essais	O/A	V _{ext} /V _{em}	[H ₂ SO ₄] _{int.}	TBP	Span80	pH	t _{ém}	
							Dichlorométhane	chloroforme
1	0,5	5	0,05	2	3	2	5	5
2	1	5	0,05	2	5	8	20	30
3	1	5	0,3	2	3	2	20	5
4	0,5	10	0,3	4	3	8	20	30
5	0,5	10	0,05	2	3	8	20	30
6	1	5	0,3	4	3	8	5	30
7	0,5	5	0,05	4	5	8	5	30
8	1	10	0,05	4	5	2	20	5
9	1	10	0,3	2	5	8	5	30
10	0,5	5	0,3	4	5	2	20	5
11	1	10	0,05	4	3	2	5	5
12	0,5	10	0,3	2	5	2	5	5

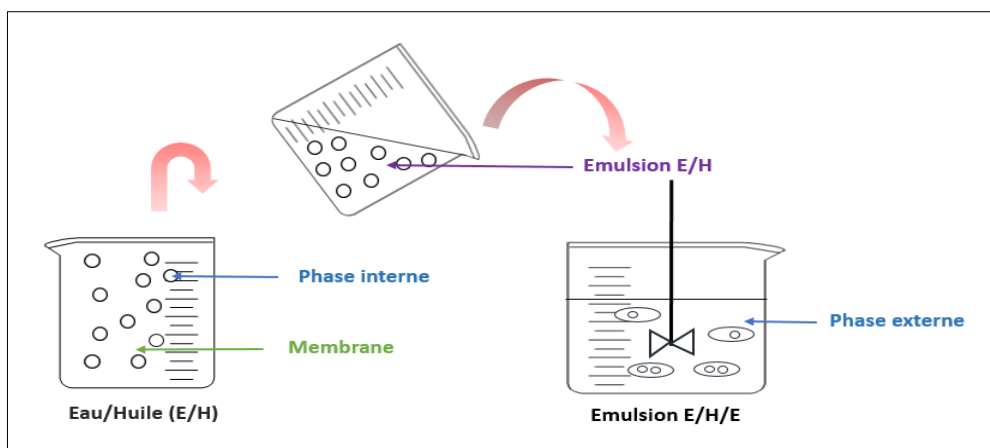


Figure 2.1. Montage expérimental de l'extraction par les membranes liquides émulsionnées. Après avoir généré une émulsion double (E/H/E) à l'aide d'un agitateur magnétique, les manipulations sont analysées statistiquement selon le plan de plackett-Burman. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.4 pour les deux membranes. En a varié le niveau haut pour le temps d'émulsification pour les deux membranes (pour le chloroforme est de 30s et pour le dichlorométhane est de 20s). Et on a gardé les mêmes niveaux pour les autres facteurs.

2.4.1.1 Résultats et discussion

Diagramme des effets principaux

Le diagramme des effets principaux est le plus utile quand il y a plusieurs facteurs, nous pouvons déduire l'influence de tous ces facteurs. Les effets peuvent être positifs négatifs ou nulle.

D'après la figure 2.2, les six paramètres, la concentration du Span80, le temps d'émulsion, le rapport O/A, le rapport entre la phase externe et l'émulsion V_{ext}/V_{em} , la concentration en extractant TBP et la concentration de la phase interne $[H_2SO_4]_{int}$. ont eu un effet négatif sur l'efficacité du processus. En fait, l'augmentation de ces paramètres n'améliore pas l'efficacité de l'extraction car ils ont réellement un impact majeur sur le rendement d'extraction du colorant au niveau inférieur. D'un autre côté, le pH initial a un effet positif sur la réponse. Lorsque le pH est égal à 8, le rendement d'extraction est presque 98% cela signifie que l'augmentation du pH favorise l'extraction du colorant Rh-B.

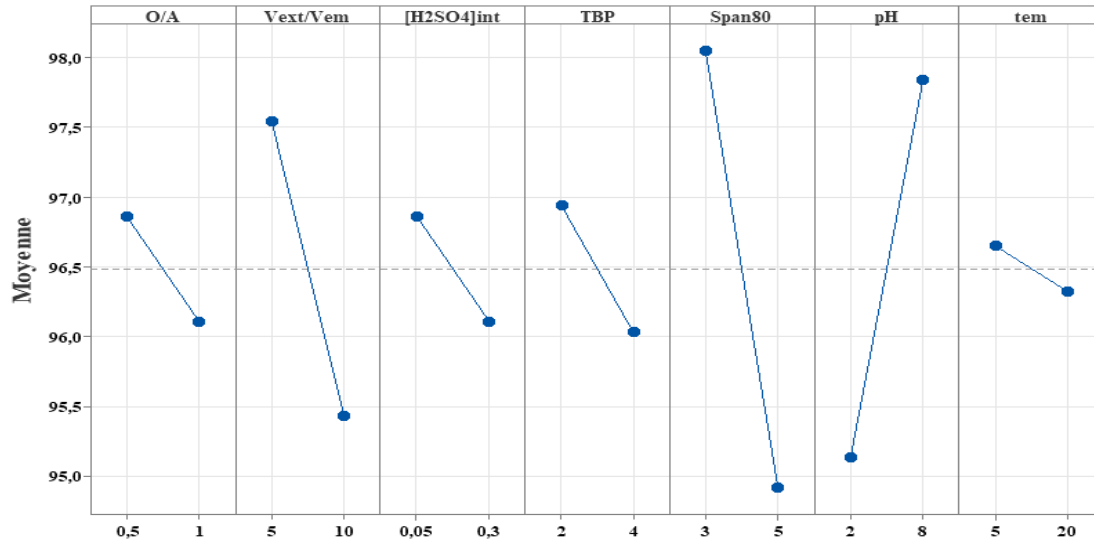


Figure 2.2. Effets principaux de l'extraction de Rh-B en présence de chloroforme.

D'après la figure 2.3, l'efficacité de l'extraction du colorant a été influencée négativement par les cinq paramètres suivants : le temps d'émulsion, le rapport O/A, le rapport V_{ext}/V_{em} , la concentration en extractant TBP et la concentration de la phase interne $[H_2SO_4]$. On constate que le rendement d'extraction du colorant cationique (Rh-B) augmente aux valeurs minimales de ces cinq paramètres. Concernant le tensioactif Span80 et le pH ont un effet positif sur la réponse.

La diminution du rapport V_{ext}/V_{em} (voir les figures 2.2, 2.3) implique une augmentation du volume de l'émulsion qui favorise le processus d'extraction [11]. Les résultats expliquent bien que plus le volume d'émulsion augmente, plus la quantité d'extractant est grande ce qui facilite le transport du colorant. De même, un grand volume d'émulsion favorise la formation d'un grand nombre de globules, offrant une grande surface d'échange d'où un transfert meilleur. Les faibles rapports de traitement donnent des petits volumes d'émulsion pour extraire le soluté, ce qui est souhaitable d'un point de vue économique et pour assurer un maximum d'enrichissement [12,13].

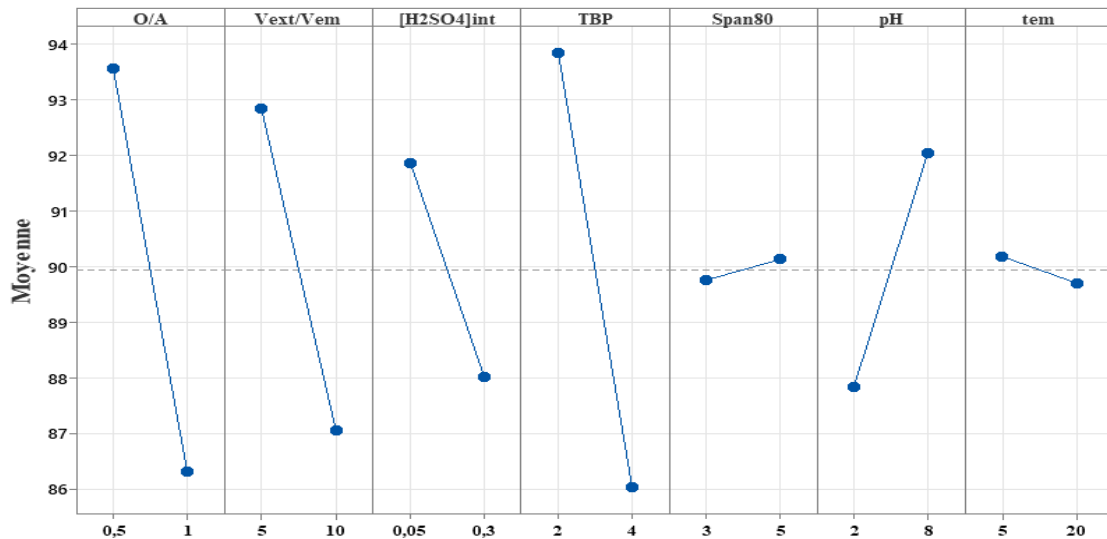


Figure 2.3. Effets principaux de l'extraction de Rh-B en présence de dichlorométhane.

- D'après la figure 2.3, l'augmentation de la concentration du tensioactif augmente la stabilité et toute augmentation supplémentaire de la concentration entraînera un gonflement et une rupture, ce qui est en accord avec les résultats dans la littérature [14]. Le tensioactif est ajouté comme agent émulsifiant pour la membrane liquide. Il met en évidence les fuites d'eau en agissant comme une barrière pour protéger les phases internes et externes [13]. Pour élucider l'effet de la concentration du tensioactif, les concentrations de Span80 ont varié de 3 à 5% et présentées dans la figure 2.3. Il a été constaté que le pourcentage d'extraction de Rh-B est meilleur lorsque la concentration de Span80 est de 3%. Néanmoins, une augmentation supplémentaire des concentrations de Span80 entre 3 à 5% a entraîné une diminution de l'efficacité d'extraction globale qui était diminuée de 98,05% à 94,91%. A une concentration de 3% en Span80, l'extraction est maximale et le pourcentage de gonflement est minimum. Cette constatation semble être similaire à d'autres recherches qui ont montré que le gonflement était très faible à une concentration de 3% de Span80 [15]. Une quantité suffisante d'agent tensioactif réduit la tension superficielle, ce qui favorise la formation de gouttelettes d'émulsion plus fines et produit une émulsion plus stable. Des recherches antérieures ont confirmé que l'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne une réduction du diamètre des gouttelettes d'émulsion [15]. Il en résulte également une taille de gouttelettes plus petite de l'émulsion E/H, ce qui donne une plus grande surface de transfert de masse et une efficacité d'élimination plus élevée. Au-delà de cette concentration (>3%), l'efficacité totale de l'extraction diminue pour deux raisons principales qui sont [4]:

- a) L'amélioration de la viscosité de la membrane.
 - b) L'augmentation de la taille des globules de l'émulsion en raison de la diminution effective de la surface de transfert de masse.
- Le rapport volumique de la phase organique sur la phase aqueuse (voir les figures 2.2, 2.3) est important pour l'obtention d'une émulsion stable et donc un meilleur rendement d'extraction. On remarque qu'en passant d'un rapport O/A supérieur à 0,5, la cinétique devient lente et l'efficacité et l'extraction diminue considérablement. Une augmentation de la phase organique entraîne une augmentation de la viscosité de l'émulsion et conduit à la formation des globules de grandes tailles qui n'arrivent pas à se disperser dans la phase externe [12]. Ceci conduit à une mauvaise distribution de l'émulsion dans la phase externe [16-17]. Un rapport volumique de la phase organique sur la phase interne égale à 0,5 a été choisi comme le meilleur rapport volumique qui donne le meilleur rendement.
 - D'après les résultats obtenus, représentés sur la figure 2.3, on constate que le bon rendement (95,16%) est obtenu pour un pourcentage de TBP égal à 2%. Le rendement décroît légèrement au-delà de cette valeur. Ceci résulte de l'ajout d'un volume de TBP qui est très visqueux, qui augmente la viscosité de la phase organique. Ce phénomène de viscosité a pour effet d'augmenter l'épaisseur du film organique et le coefficient de transfert de matière, ce qui ralentit le processus d'extraction [18].
 - Le pH de la phase externe joue un rôle crucial dans l'extraction des solutés. Dans le système MLE le pH affecte le transfert de masse interfaciale car il agit comme une force motrice entre les phases aqueuses. L'effet du pH sur l'efficacité d'extraction de Rh-B a été examiné sur une plage de pH de 2 à 8 (voir les figures 2.2 et 2.3). À une faible valeur de pH = 2, l'efficacité d'extraction de Rh-B a diminué (le rendement d'extraction de Rh-B est faible) en raison d'une déportation inefficace de l'agent d'extraction au niveau des interfaces membranaires et la phase externe [1]. Pour des valeurs de pH plus élevées (pH = 8), l'extraction du colorant Rh-B devient plus importante ($Y(\text{Rh-B}) = 97,83\%$). Cela s'explique par le fait que la nature de l'agent d'extraction crée davantage de complexes dans cette plage de pH [1]. Selon les conclusions de GHORBANPOUR et JAHANSHAH, des concentrations élevées d'acide à un pH très bas peuvent provoquer la rupture de l'émulsion [19].
 - L'émulsion est composée d'une phase aqueuse (interne) qui s'homogénéise pour former l'émulsion eau dans l'huile en se dispersant dans la phase organique (phase membranaire). Des taux de transfert de masse plus élevés pendant le processus d'extraction résultent de la dispersion de l'émulsion, qui est principalement déterminée

par la vitesse de l'homogénéisateur, le temps d'émulsification et la surface des gouttelettes [20]. Les figures 2.2 et 2.3 montrent l'effet du temps d'émulsification entre 5 et 20 secondes sur l'efficacité de l'extraction de Rh-B par MLE. Les résultats obtenus montrent que les meilleurs rendements sont obtenus pour un temps d'émulsification égal à 5 secondes.

Analyse de la variance ANOVA

Pour examiner de manière concluante l'impact des facteurs sur les variations d'une réponse donnée, l'analyse de la variance (ANOVA) compare les variances des valeurs calculées par le modèle avec les résidus. Si un effet est important, il y aura une forte probabilité (95%, 99%, ou 99,9%) que l'effet est réel [21].

Tableau 2.5. Effets et coefficients du rendement d'extraction de Rh-B cas du chloroforme.

Terme	Coef	SE Coef	T	P
Constant	96,4828	0,0749	1288,70	0,000
O/A	-0,3777	0,0749	-5,05	0,007
V_{ext}/V_{ém}	-1,0569	0,0749	-14,12	0,000
[H₂SO₄]_{int.}	-0,3777	0,0749	-5,05	0,007
TBP	-0,4541	0,0749	-6,06	0,004
Span80	-1,5682	0,0749	-20,95	0,000
Ph	1,3545	0,0749	18,09	0,000
t _{ém}	-0,1641	0,0749	-2,19	0,094

La valeur P (voir le tableau 2.5), un paramètre statistique qui signifie le risque du modèle, peut être utilisée pour identifier les éléments les plus significatifs. Cette valeur est comparée à une autre valeur, qui représente typiquement un risque de 5%. La relation de Yates a été utilisée pour obtenir les coefficients des paramètres présentés dans les tableaux (2.5 et 2.6). Les valeurs des coefficients algébriques mesurent la variation moyenne du rendement d'extraction lorsque les paramètres changent de niveau (-1) à niveau (+1).

D'après le tableau 2.6, l'analyse de la variance montre six (06) facteurs significatifs, trois (03) parmi eux sont hautement significatifs (pH, t_{ém} et V_{ext}/V_{ém}). Le rapport volumique O/A et la concentration de la phase interne prédomine avec P = 0,007 et la concentration de TBP avec une valeur de P = 0,004.

Tableau 2.6. Effets et coefficients du rendement d'extraction de Rh-B cas du dichlorométhane.

Termes	Coef	SE Coef	T	P
Constant	89,935	0,876	102,65	0,000
O/A	-3,621	0,876	-4,13	0,014
V_{ext}/V_{ém}	-2,896	0,876	-3,31	0,030
[H ₂ SO ₄] _{int.}	-1,927	0,876	-2,20	0,093
TBP	-3,911	0,876	-4,46	0,011
Span80	0,187	0,876	0,21	0,841
Ph	2,102	0,876	2,40	0,074
t _{ém}	-0,240	0,876	-0,27	0,797

L'analyse statistique du tableau 2.6 montre que les termes significatifs sont : TBP, le rapport O/A et V_{ext}/V_{ém} avec une valeur P = 0,011, P = 0,014 et P = 0,030 respectivement.

On observe aucune interaction entre les facteurs n'est statistiquement significative.

Régression polynomiale

Cette dernière étape consiste à écrire la réponse étudiée en fonction des sept facteurs (en unités codées et non codés) sous la forme d'un modèle mathématique du premier ordre. Ce modèle a pour but de balayer les différents points du domaine, afin de pouvoir calculer toutes les réponses sans avoir réaliser d'expériences. La régression de la réponse Y en unités codées en fonction de tous les termes est représentée par les équations 2.2, 2.4 et en unité non codées est donnée par les équations 2.3, 2.5 :

▪ **Chloroforme**

$$Y\% = 96,48 - 0,37 \times \frac{O}{A} - 1,05 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 0,37 \times [H_2SO_4]_{int.} - 0,45 \times TBP - 1,56 \times Span80 + 1,35 \times pH_0 - 0,16 \times t_{em} \quad (2.2)$$

$$Y\% = 6,96 - 1,51 \times \frac{O}{A} - 0,42 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 3,022 \times [H_2SO_4]_{int.} - 0,45 \times TBP - 1,56 \times Span80 + 0,45 \times pH_0 - 0,02 \times t_{em} \quad (2.3)$$

▪ **Dichlorométhane**

$$Y\% = 89,93 - 3,62 \times \frac{O}{A} - 2,89 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 1,92 \times [H_2SO_4]_{int.} - 3,91 \times TBP + 0,18 \times Span80 + 2,10 \times pH_0 - 0,24 \times t_{em} \quad (2.4)$$

$$Y\% = 120,07 - 14,48 \times \frac{O}{A} - 1,15 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 15,42 \times [H_2SO_4]_{int.} - 3,91 \times TBP + 0,18 \times Span80 + 0,70 \times pH_0 - 0,03 \times t_{em} \quad (2.5)$$

2.4.2. Optimisation de l'extraction de rhodamine B

2.4.2.1. Plan Box-Behnken

Dans le but de maximiser et de déterminer les facteurs de fonctionnement optimaux pour obtenir le rendement d'élimination de colorant Rh-B le plus élevé. Nous avons appliqué la méthode de surface de réponse en choisissant le plan Box-Behnken.

Il a été montré que le pourcentage massique en Span80, le rapport volumique V_{ext}/V_{em} et le pH étaient les paramètres les plus importants sur l'extraction du colorant cationique Rh-B en fixant les autres paramètres opératoires ($t_{ext} = 7\text{min}$, $t_{em} = 5\text{s}$, $v = 250\text{tr/min}$, type de diluant, $O/A = 0,5$, $[H_2SO_4]_{int.} = 0,05$, $[Rh-B]_0 = 10\text{ppm}$, $TBP = 4\%$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Deux membranes distinctes ont été choisies pour l'élimination du Rh-B en changeant le type de diluant. Chaque membrane est composée : d'un extractant, un tensioactif, une phase interne $[H_2SO_4]_{int.}$ et un diluant (dichlorométhane ou chloroforme).

Les effets de trois facteurs et leurs interaction ont été étudiés dans des intervalles plus larges par rapport à au plan Plackett-Burman, tout en gardant les autres conditions opératoires constantes. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 2.7 pour les deux membranes.

Analyse de variance ANOVA

D'après le tableau 2.8, cinq facteurs ont des effets significatifs sur le rendement d'extraction de colorant Rh-B (cas de chloroforme). Les termes hautement significatifs sont : L'interaction ($\text{Span80} \times \text{pH}_0$) avec valeur de $P_C = 0,001$, l'effet de pH^2 (avec valeur de $P_C = 0,02$) et le rapport volumique V_{ext}/V_{em} (avec valeur de $P_C = 0,02$). Les termes significatifs sont : le Span80 (avec valeur de $P_C = 0,013$) et l'effet carre de Span80 (avec valeur de $P_C = 0,046$).

Tableau 2.7. Matrice des essais pour l'extraction de Rh-B selon le plan Box-Behnken.

Essais	Span80	pH ₀	V _{ext} /V _{em}	Y exp _D %	Y th _D %	Y exp _C %	Y th _C %
1	2	9	4	99,78	99,77	99,73	99,73
2	2	10	5	99,46	98,43	96,98	96,74
3	1	8	4	99,04	98,29	98,44	98,17
4	2	8	3	98,45	99,47	99,36	99,60
5	2	9	4	99,78	99,77	99,73	99,73
6	1	9	3	99,68	99,40	99,77	99,80
7	2	8	5	99,50	99,60	95,15	95,81
8	3	9	3	99,91	99,27	100	100
9	1	9	5	100,0	100,0	96,34	95,94
10	2	10	3	96,75	96,64	98,95	98,28
11	3	8	4	99,87	99,47	96,11	95,47
12	3	10	4	95,15	95,89	99,50	99,77
13	2	9	4	99,78	99,77	99,73	99,73
14	1	10	4	97,49	97,87	92,86	93,49
15	3	9	5	99,68	99,96	98,95	98,92

Tableau 2.8. Coefficients du modèle en valeurs codées du Rh-B (chloroforme et dichlorométhane).

Terme	Coef _C	Coef _D	Valeur de p _C	Valeur de p _D
Constante	99,730	99,776	0,000	0,000
Span80	0,893	-0,200	0,013	0,578
pH ₀	-0,097	-1,002	0,699	0,031
V _{ext} /V _{em}	-1,334	0,480	0,002	0,212
Span80×Span80	-0,921	-0,304	0,046	0,565
pH ₀ ×pH ₀	-2,078	-1,585	0,002	0,024
(V _{ext} /V _{em})×(V _{ext} /V _{em})	-0,040	0,349	0,913	0,512
Span80×pH ₀	2,244	-0,790	0,001	0,157
Span80×(V _{ext} /V _{em})	0,595	-0,136	0,137	0,786
pH ₀ ×(V _{ext} /V _{em})	0,561	0,412	0,156	0,425

D'après le même tableau on constate qu'il y a deux facteurs significatifs pour l'extraction de Rh-B (cas dichlorométhane) qui sont : le pH₀ (avec valeur de P_d = 0,031) et le pH₀ au carrée (avec valeur de P_d = 0,024).

Modèle mathématique

Les équations 2.6, 2.8 montrent la régression de la réponse Y dans les unités codées par rapport à tous les facteurs, tandis que l'équation 2.7, 2.9 fournissent la régression dans les unités non codées.

-Cas dichlorométhane

$$Y_d\% = 99,77 - 0,20 \times \text{Span80} - 1,002 \times \text{pH}_0 + 0,48 \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 0,30 \times (\text{Span80})^2 - 1,58 \times \text{pH}_0^2 + 0,34 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 - 0,79 \times \text{Span80} \times \text{pH}_0 - 0,13S \times \text{pan80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} + 0,41 \times \text{pH}_0 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} \quad (2.6)$$

$$Y_d\% = -17,2 + 8,67 \times \text{Span80} + 27,46 \times \text{pH}_0 - 5,74 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 0,30 \times (\text{Span80})^2 - 1,58 \times \text{pH}_0^2 + 0,34 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 - 0,79 \times \text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 0,13 \times \text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} + 0,41 \times \text{pH}_0 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} \quad (2.7)$$

-Cas chloroforme

$$Y_c\% = 99,73 + 0,89 \times \text{Span80} - 0,09 \times \text{pH}_0 - 1,33 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 0,92 \times \text{Span80}^2 - 2,07 \times \text{pH}_0^2 - 0,04 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 + 2,24 \times \text{Span80} \times \text{pH}_0 + 0,59 \times \text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} + 0,56 \times \text{pH}_0 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} \quad (2.8)$$

$$Y_c\% = -3,1 - 17,99 \times \text{Span80} + 30,75 \times \text{pH}_0 - 7,25 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 0,92 \times \text{Span80}^2 - 2,07 \times \text{pH}_0^2 - 0,04 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 + 2,24 \times \text{Span8} \times \text{pH}_0 + 0,59 \times \text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} + 0,56 \times \text{pH}_0 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} \quad (2.9)$$

RSM

Les figures 2.4 et 2.5 représentent les surfaces de contours et de réponse de l'extraction du colorant cationique Rh-B à 3% en tensioactif en présence de deux diluants (chloroforme et dichlorométhane).

A une valeur minimale du span80 [22-24], on constate que les bons rendements d'élimination sont situés à des pH₀ supérieur à 9 et presque dans tout le domaine de rapport volumique V_{ext}/V_{em} (fig.2.4).

On remarque que les bons rendements sont obtenus aux niveaux minimum et maximum pour le rapport volumique V_{ext}/V_{em} et au niveau minimum pour le pH₀ (fig.2.5).

2.4.2.2. Optimisation et validation du modèle

Après un certain nombre d'optimisations, le tableau 2.10 présente les meilleurs résultats. Les résultats de l'optimisation montrent les valeurs idéales pour chaque composant ainsi que le rendement d'extraction théorique idéal pour l'élimination du Rh-B. L'objectif est de maximiser le rendement de l'extraction du Rh-B.

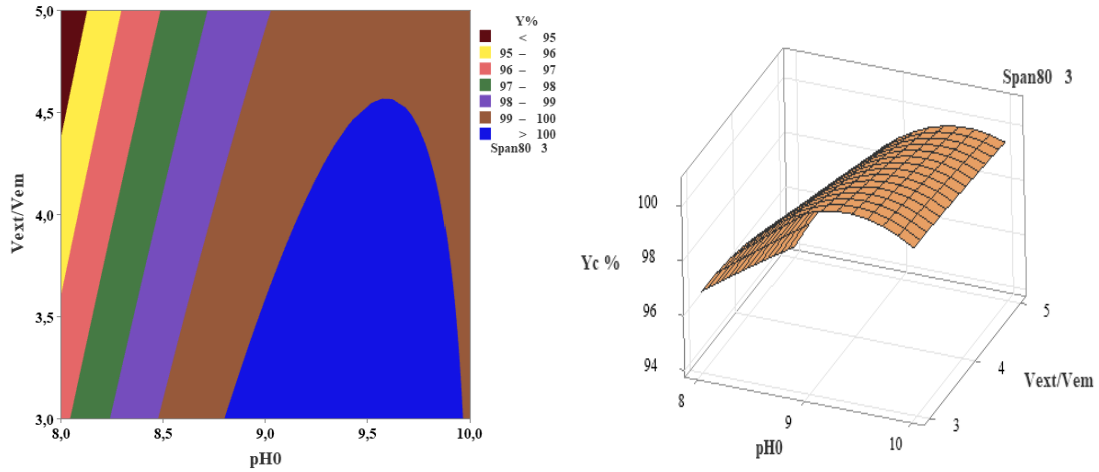


Figure 2.4. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de pH₀-V_{ext}/V_{em} à 3% de Span80 (chloroforme).

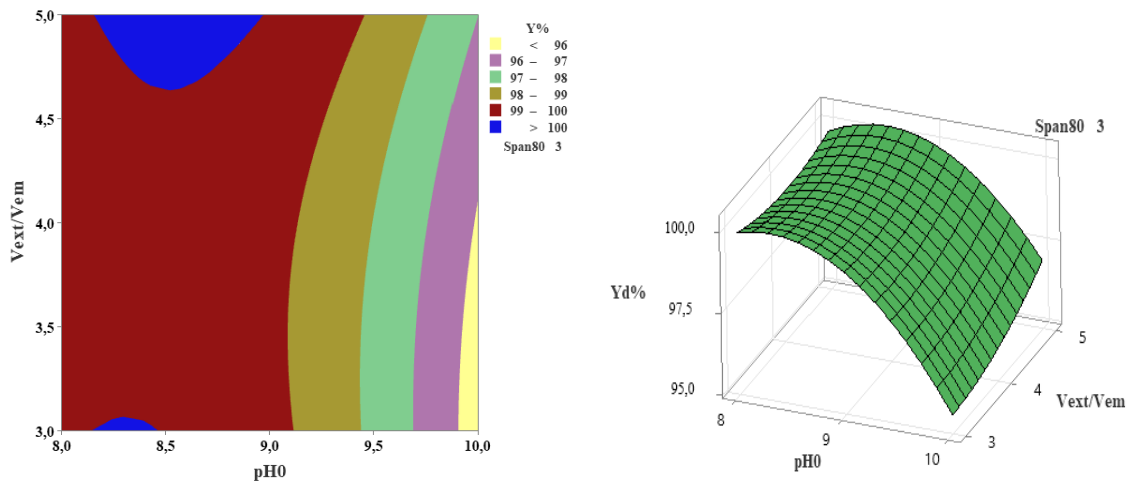


Figure 2.5. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de pH₀-V_{ext}/V_{em} à 3% de Span80 (dichlorométhane).

Le rendement d'extraction pourrait être obtenu avec une valeur théorique de **99,99%** (dans le cas de chloroforme) si le pourcentage massique du span80 est de 1,10%, le rapport V_{ext}/V_{em} = 3,36 et le pH₀ est de 8,18 qui correspondant à une désirabilité de 0,99 (voir figure).

Tableau 2.9. Résultats de critères d'optimisation de Rh-B.

Paramètres	Span80 (%m)	pH ₀	V _{ext} /V _{em}	Y _{th.} %	Désirabilité
Optimum chloroforme	1,10	8,18	3,36	99,99	0,99
Optimum dichlorométhane	1,54	8,92	3,36	99,65	0,92

Dans le cas du dichlorométhane, le pourcentage massique de span80 est de 1,54%, le rapport V_{ext}/V_{em} est de 3,36 et le pH_0 est de 8,92, ce qui équivaut à une désirabilité de 0,92, le rendement théorique d'extraction peut être atteint avec une valeur de **99,65%**.

➤ **Validation du Modèle**

Les modèles théoriques permettent d'obtenir deux efficacités d'extraction avec une valeur de **99,91%** et **99,61%** dans le cas du chloroforme et du dichlorométhane avec des valeurs optimisées pour tous les paramètres. La vérification des conditions optimales a été effectuée deux fois dans les mêmes conditions expérimentales. Le modèle était suffisant pour représenter le processus.

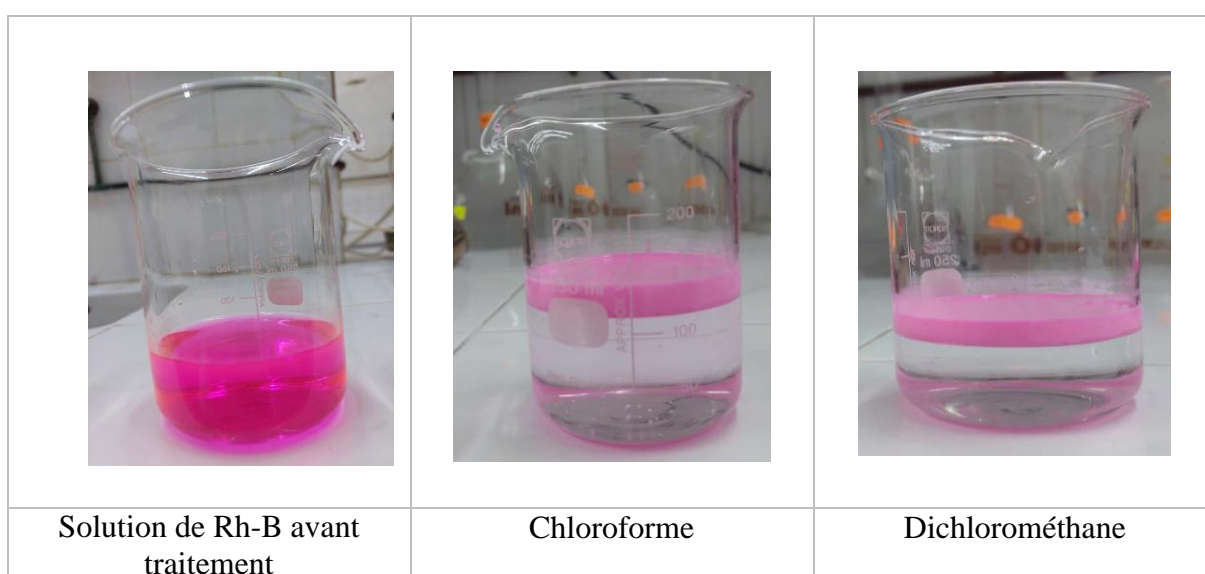


Figure 2.6. Photographie d'une solution de Rh-B avant et après traitement aux Conditions optimales.

Après avoir été traitées dans des conditions idéales, les deux solutions sont transparentes et limpides, comme le montrent la figure 2.6 le colorant initialement présent dans la solution extérieure a réussi à traverser la membrane liquide émulsionnée. On a choisi le chloroforme comme diluant dans partie suivante.

2.4.3. Effet de la présence et l'absence de TBP sur l'extraction du Rh-B

2.4.3.1. Planification de l'extraction de Rh-B sans extractant TBP : Plan Box-Behnken

Nous avons sélectionné trois variables, telles que le pourcentage massique de span80, le pH_0 et le rapport de volume V_{ext}/V_{em} (voir tableau 2.10), pour étudier l'extraction du Rh-B à partir d'une phase aqueuse sans l'utilisation d'un agent d'extraction. En établissant les paramètres

opératoires suivants $O/A = 0,5$, $[H_2SO_4]_{int.} = 0,05M$, $[Rh-B]_0 = 10$ ppm, diluant : chloroforme, $t_{ext} = 7min$, $t_{em} = 5s$, $v = 250tr/min$ et $T = 20^\circ C$.

Un total de 15 manipulations avec trois facteurs à trois niveaux est fourni par le plan de Box-Behnken (tableau 2.10, colonnes 2, 3 et 4). Après l'exécution de plusieurs extractions de Rh-B à l'aide de cette matrice, nous avons calculé les rendements d'extraction (voir tableau 2.10, colonne 5 et 6). Le rendement expérimental est calculé comme précédemment (formule 2.1).

Tableau 2.10. Matrice d'expérience pour l'extraction de la Rhodamine B en absence de TBP.

Essais	Span80	pH ₀	V _{ext} /V _{em}	Y _{exp} %	Y _{the} %
1	2	9	4	97,48	97,48
2	2	10	5	97,60	97,65
3	1	8	4	96,87	96,88
4	2	8	3	97,86	97,80
5	2	9	4	97,48	97,48
6	1	9	3	96,93	96,97
7	2	8	5	97,63	97,65
8	3	9	3	97,90	97,94
9	1	9	5	96,82	96,78
10	2	10	3	97,83	97,80
11	3	8	4	97,94	97,95
12	3	10	4	97,92	97,90
13	2	9	4	97,48	97,48
14	1	10	4	96,96	96,94
15	3	9	5	97,88	97,84

➤ *Résultats et discussion*

- Effets principaux des facteurs étudiés

D'après la figure 2.7, on constate que le rendement d'extraction du colorant cationique (Rh-B) augmente avec l'augmentation du pourcentage massique du tensioactif de la concentration 1 à 3% en masse (96,89%-97,91%) [22,24].

Avec le pH initial, on observe un rendement maximum d'élimination du colorant à 8 et à 10 c'est-à-dire au milieu du domaine choisi on trouve le plus faible rendement (**97,57%**). Concernant le rapport volumique V_{ext}/V_{em} , on remarque a une valeur est égal à 3, le rendement d'élimination est maximum **97,63%**, Au-delà de cette valeur le rendement d'élimination de Rh-B diminue jusqu'à **97,48%** [1].

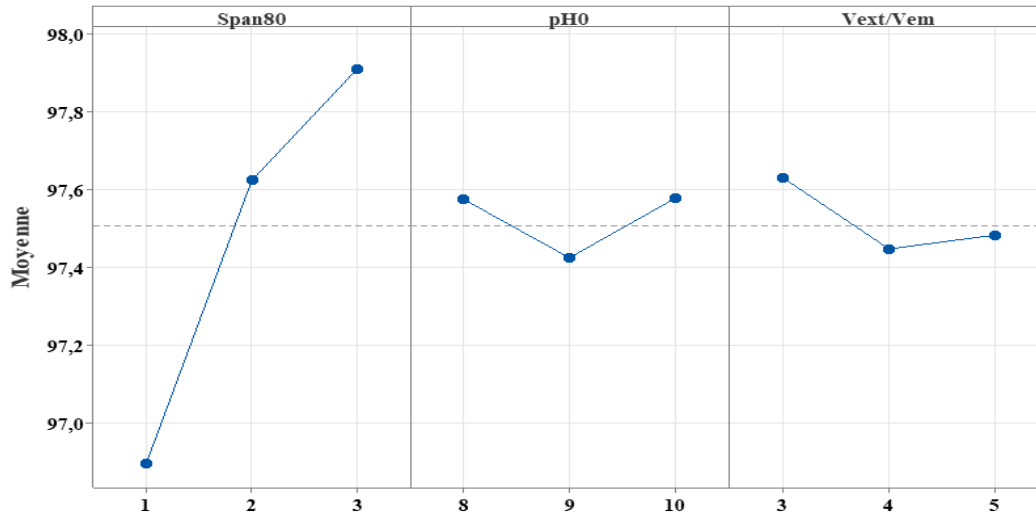


Figure 2.7. Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de Rh-B en absence de TBP.

- *Modèle mathématique*

L'équation **2.11** montre la régression de la réponse Y dans les unités codées en fonction de toutes les variables, tandis que l'équation **2.12** montre la régression dans les unités non codées.

$$Y\% = 97,48 + 0,50 \times Span80 + 0,001 \times pH_0 - 0,07 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 0,20 \times Span80^2 + 0,14 \times pH_0^2 + 0,1 \left(\frac{V_{ext}}{V_{em}}\right)^2 - 0,02 Span80 \times pH_0 + 0,02 Span80 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - pH_0 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} \quad (2.11)$$

$$Y\% = 109,05 + 1,47 \times Span80 - 2,55 \times pH_0 - 0,95 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 0,20 \times Span80^2 + 0,14 \times pH_0^2 + 0,1 \left(\frac{V_{ext}}{V_{em}}\right)^2 - 0,02 Span80 \times pH_0 + 0,02 Span80 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - pH_0 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} \quad (2.12)$$

- *ANOVA*

Les termes qui ont un effet positif sur l'extraction de Rh-B sont : le Span80, le pH₀, le (pH₀)², le (V_{ext}/V_{em})² et l'interaction span80-V_{ext}/V_{em}. Les autres ont un effet négatif sur la réponse étudié.

Les termes significatifs sur l'extraction du colorant sont : le span80, le V_{ext}/V_{em}, le (Span80)² le (pH₀)² et le (V_{ext}/V_{em})². Les autres termes ne sont pas significatifs.

- *RSM*

A différent niveau de rapport volumique V_{ext}/V_{em}

D'après la figure 2.8, on constate qu'en fixant le rapport volumique V_{ext}/V_{em} à 3 les contours de bons rendements d'élimination (>98%) de colorant sont représentés par la couleur bleu foncé. Ils sont situés à droite de la surface à un intervalle de 2,5- 3% en masse de span80 [25] et à 8 pH₀ et à pH₀ égal à 10.

Tableau 2.11. Effets et coefficients du rendement d'extraction de Rh-B en absence de TBP.

Terme	Coef	SE Coef	Valeur de T	Valeur de p
Constante	97,4817	0,0324	3010,74	0,000
Span80	0,5075	0,0198	25,60	0,000
pH ₀	0,0012	0,0198	0,06	0,952
V_{ext}/V_{em}	-0,0737	0,0198	-3,72	0,014
Span80×Span80	-0,2025	0,0292	-6,94	0,001
pH₀×pH₀	0,1450	0,0292	4,97	0,004
$(V_{ext}/V_{em}) \times (V_{ext}/V_{em})$	0,1050	0,0292	3,60	0,016
Span80×pH ₀	-0,0275	0,0280	-0,98	0,372
Span80× (V_{ext}/V_{em})	0,0225	0,0280	0,80	0,459
pH ₀ × (V_{ext}/V_{em})	-0,0000	0,0280	-0,00	1,000

A un rapport volumique $V_{ext}/V_{em} = 4$, les bons rendements d'élimination (>97,8%) sont situés dans la même zone précédente.

Par contre, à une valeur de rapport volumique V_{ext}/V_{em} égale à 5 la zone des bons rendements d'extraction de colorant (>98%) est située à droite de la surface de contour (la zone bleu foncé). Elle est exactement à 3% m de tensioactif et à pH₀=8.

A différent niveau de pH initial

La figure 2.9 présente les surfaces de réponse à droite et les surfaces de contour à gauche du rendement en fonction de Span80- V_{ext}/V_{em} à différents niveaux de pH initial en absence de TBP. On constate que les bons rendements (>98%) d'élimination de la Rhodamine B sont obtenus à pH initial égal à 8 et à un pourcentage en span80 maximum et avec un rapport volumique égal à 3 [25] et égal à 5 [11].

Pour le niveau moyen de pH₀, on a deux zone des meilleurs rendements d'élimination, la première est située à rapport volumique $V_{ext}/V_{em} = 5$ et 3% pour le tensioactif [25], et la deuxième zone est située à 3 rapport volumique et entre 2,4-3% masique en span80.

A un niveau haut de pH_0 , les bons rendements d'élimination de Rh-B se trouvent à un rapport volumique $V_{ext}/V_{em} = 3$ et 3% m pour l'agent de surface [25].

A différent niveau de tensioactif

La figure 2.10 représente les surfaces de contours et de réponse de l'extraction du colorant cationique Rh-B à différentes pourcentage massique en tensioactif en absence de TBP.

On remarque que les bons rendements sont obtenus à un pourcentage massique en span80 égal à 3% et qui est de 98,10% d'élimination du colorant Rh-B.

A un niveau minimum pour le tensioactif (Span80 = 1% m), la zone de bons rendements (>97,1%) est située à un rapport volumique égal à 3 et au niveau maximum pour le pH_0 [7].

On observe au niveau moyen de tensioactif (2% m) les bons rendements d'extraction du colorant Rh-B sont entre 97,75 % et 97,80 %. Ces rendements se situent dans deux zones : la première correspond à un pH initial minimum ($pH_0 = 8$) et à un rapport de volume V_{ext}/V_{em} de 3, la seconde correspond à un pH initial maximum ($pH_0 = 10$) et à un rapport de volume de 3 [1, 9].

À la teneur maximum de tensioactif (3% m), on remarque que les bons rendements d'extraction du colorant Rh-B sont entre 98,05% et 98,10%. Ces rendements se situent dans deux zones, la première est située à pH initial est égal 8 et $V_{ext}/V_{em} = 3$. Et la deuxième est située à 3 pour le rapport volumique V_{ext}/V_{em} et $pH_0 = 10$.

2.4.3.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de Rh-B sans TBP

Après un certain nombre d'optimisation, le tableau 2.12 présente le meilleur résultat. Les résultats de l'optimisation montrent les valeurs idéales pour chaque facteur ainsi que le rendement d'extraction théorique idéal pour l'élimination du colorant Rh-B en l'absence de l'extractant.

L'objectif est de maximiser le rendement de l'extraction du colorant Rh-B. Si le pourcentage massique de span80 est de 3%, le pH_0 est de 8, et le rapport volumique $V_{ext}/V_{em} = 3$, ce qui se traduit par une désirabilité de 1, le rendement d'extraction pourrait être de 98,11%.

Tableau 2.12. Résultats de critères d'optimisation de Rh-B en absence de TBP.

Paramètres	Span80 (%m)	pH_0	V_{ext}/V_{em}	$Y_{th}\%$	Désirabilité
Optimum	3	8	3	98,11	1

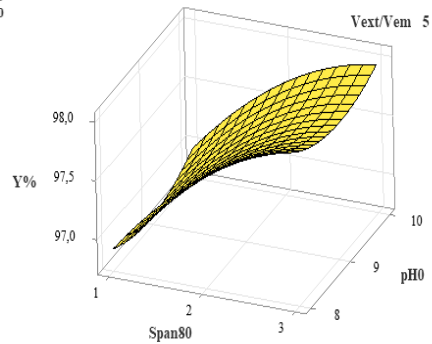
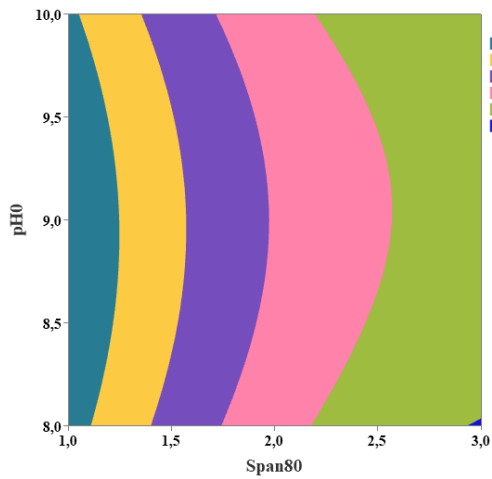
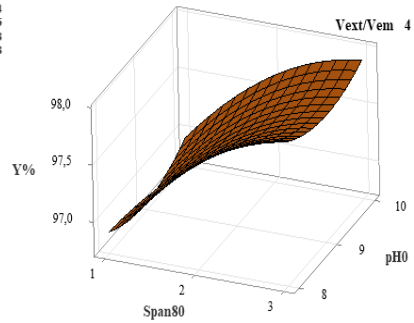
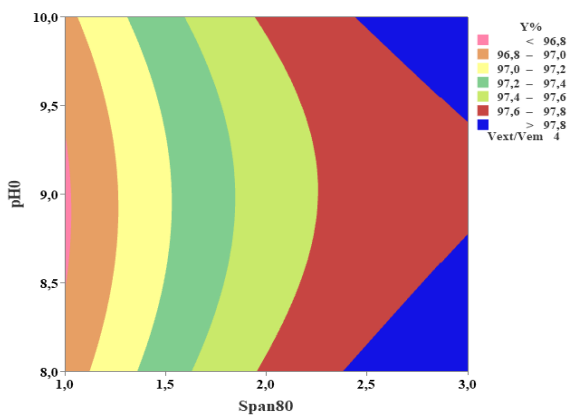
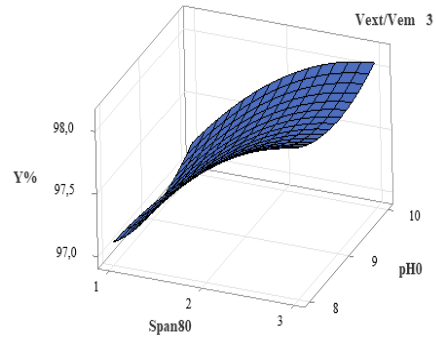
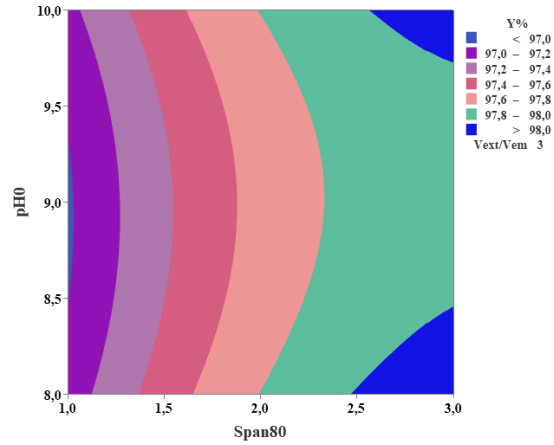


Figure 2.8. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de Span80-pH₀ à différents niveaux pour le rapport volumique V_{ext}/V_{em} en absence de TBP.

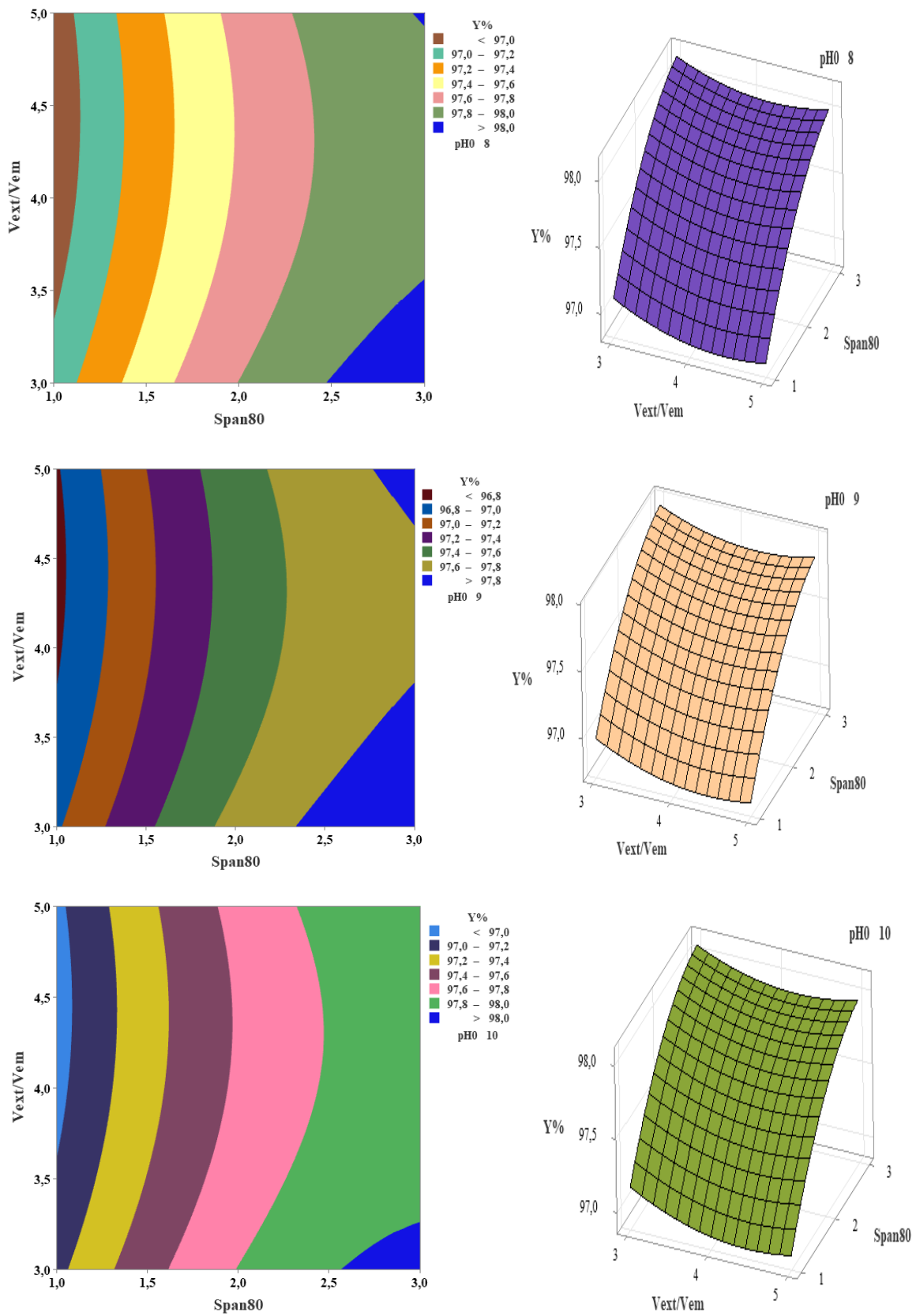


Figure 2.9. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de Span80- V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour le pH_0 en absence de TBP.

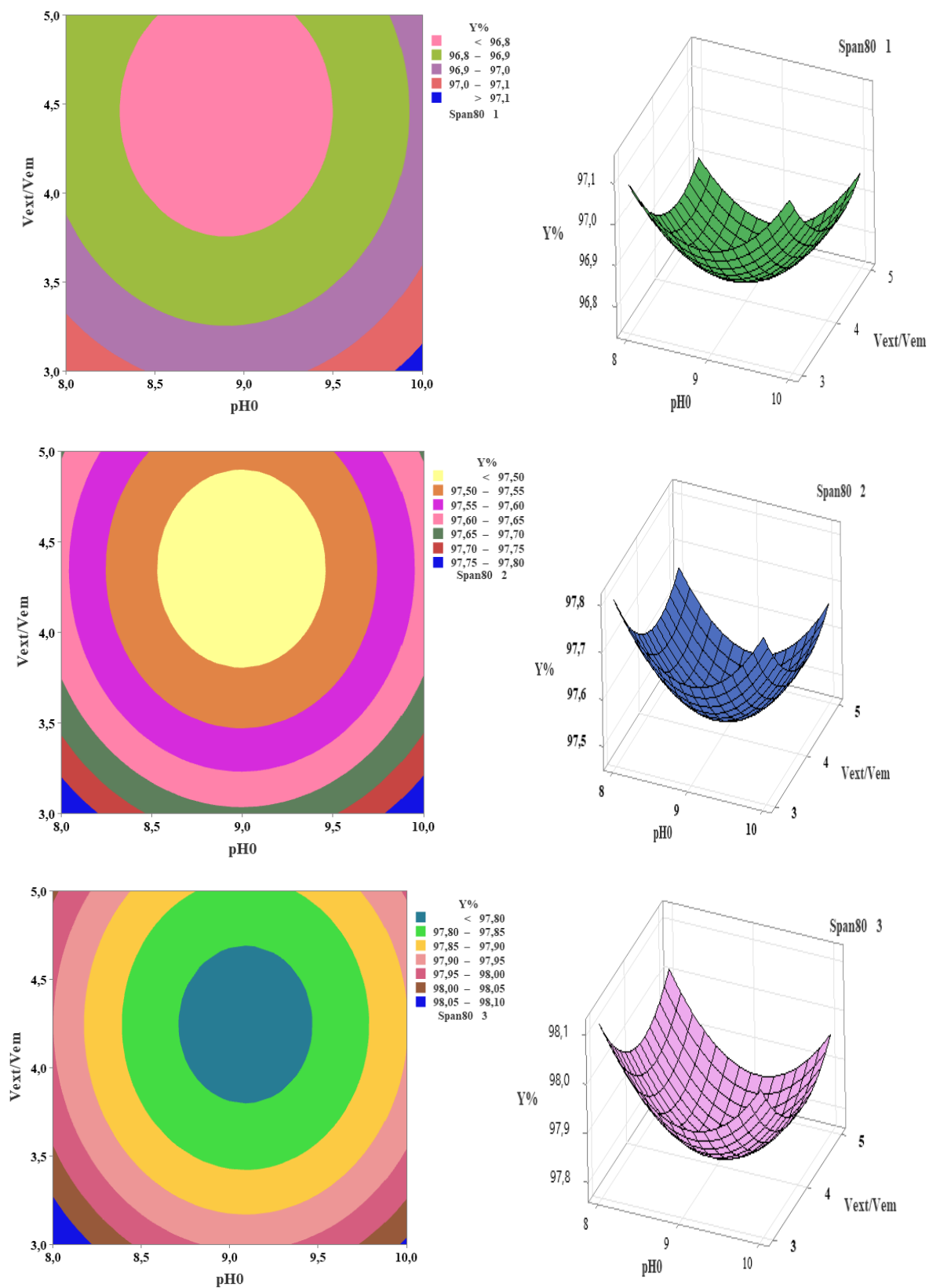


Figure 2.10. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de pH₀-V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour le Span80 en absence de TBP.

➤ **Validation du Modèle pour l'extraction de Rh-B en absence de TBP**

Dans des conditions expérimentales optimales, le rendement d'extraction de 10ppm de Rh-B en fixant le rapport O/A = 0,5, en présence de chloroforme comme diluant, à T = 20°C, v = 250tr/min, [H₂SO₄]_{int.} = 0,05M, t_{ext} = 7min, t_{em} = 5s est de **98,01%**.

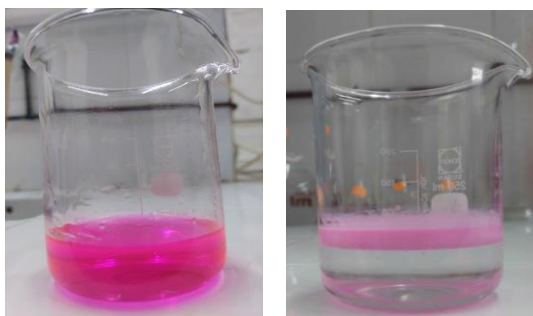


Figure 2.11. Photographie d'une solution de Rh-B avant et après traitement aux conditions optimales en absence de TBP.

➤ **Rendements $Y_{th.}$ et $Y_{exp.}$ pour l'extraction de Rh-B en absence de TBP**

Le rendement théorique est représenté en fonction du rendement expérimental dans la figure 2.12. Avec une très bonne valeur R² de 0,9939. Il est évident que les rendements estimés et expérimentaux sont sur la ligne de régression.

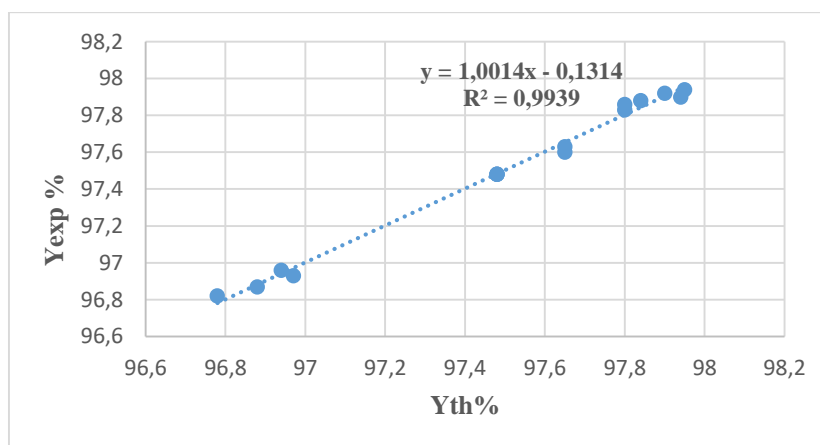


Figure 2.12. Représentation graphique du Y_{th.} en fonction du Y_{exp.} en absence de TBP.

2.5. PLANIFICATION DE L'EXTRACTION DE MG

2.5.1. Elimination du MG en présence de TBP

Dans le but d'étudier l'extraction de MG d'une phase aqueuse, nous avons choisi trois facteurs à varier tels que : le pourcentage massique en de TBP, le pourcentage massique en span80 et la concentration de l'acide sulfurique H₂SO₄ utilisé comme phase interne. Les autres paramètres

opératoires fixés sont le temps d'émulsion (3min), le temps d'extraction (15min), le rapport O/A = 2, le rapport $V_{ext}/V_{em} = 5$, la vitesse d'agitation (250tr/min), la température (20°C), le Toluène (diluente) et la concentration initiale en colorant $[MG]_0$ (10ppm).

Le tableau 2.13 donne la matrice expérimentale des différents essais d'extractions de MG dans la solution aqueuse. Le rendement d'élimination est calculé comme précédemment (équation 2.1) (voir la colonne 5 du tableau 2.13).

Tableau 2.13. Matrice d'expérience pour l'extraction de malachite green en présence de TBP.

Essais	TBP	Span80	$[H_2SO_4]_{int}$	Y_{exp}
1	8	6	0,3	97,54
2	8	8	0,5	97,67
3	6	4	0,3	96,33
4	8	4	0,1	97,18
5	8	6	0,3	97,42
6	6	6	0,1	94,63
7	8	4	0,5	96,63
8	10	6	0,1	96,88
9	6	6	0,5	96,63
10	8	8	0,1	91,47
11	10	4	0,3	91,53
12	10	8	0,3	95,42
13	8	6	0,3	97,48
14	6	8	0,3	88,61
15	10	6	0,5	97,00

2.5.1.1. Résultats et discussion

Effets principaux des facteurs étudiés pour l'élimination de MG en présence de TBP

D'après la figure 2.13, on constate que le rendement d'extraction de la malachite green MG augmente avec l'augmentation du pourcentage massique de TBP. Cette augmentation est de la concentration 6 à 8% en masse en extractant (**94,05%-96,48%**) [27, 28]. Au-delà de la valeur 8% en masse, le rendement d'extraction de MG diminue de la valeur **96,48% à 95,21%**.

Avec le tensioactif, on observe un rendement maximum d'extraction de malachite green au milieu du domaine choisi (à 6% en masse) avec un rendement de **96,80%**.

Concernant la phase interne, on remarque un palier presque constant de 0,1 à 0,3M. Puis, on

constate une augmentation du rendement d'élimination de malachite green jusqu'à un rendement de **96,98%** à 0,5M de H₂SO₄ [28].

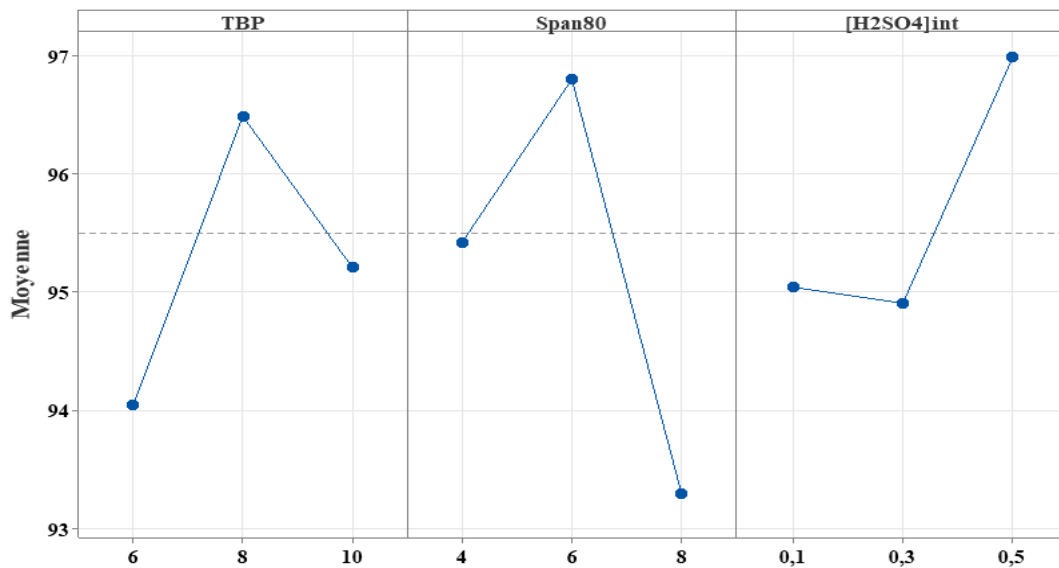


Figure 2.13. Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de MG en présence de TBP.

Modèle mathématique pour l'extraction de MG en présence de TBP

Le modèle mathématique est de second ordre relie le rendement de l'extraction de malachite green aux différents facteurs, de leurs carrés et leurs interaction.

La régression de la réponse Y en unités codées en fonction de tous les termes est représentée par l'équation 2.8 et en unité non codées est donnée par l'équation 2.9.

$$Y\% = 83,76 + 4,22 \times TBP - 0,01 \times Span80 - 22,76 \times [H_2SO_4]_{int.} - 0,4958 \times (TBP)^2 - 0,6326 \times (Span80)^2 + 19,57 \times ([H_2SO_4]_{int.})^2 + 0,7257 \times TBP \times Span80 - 1,178 \times TBP \times [H_2SO_4]_{int.} + 4,217 \times Span80 \times [H_2SO_4]_{int.} \quad (2.8)$$

$$Y\% = 97,4833 + 0,5775 \times TBP - 1,0638 \times Span80 + 0,9726 \times [H_2SO_4]_{int.} - 1,9833 \times (TBP)^2 - 2,5304 \times (Span80)^2 + 0,7827 \times ([H_2SO_4]_{int.})^2 + 2,9027 \times TBP \times Span80 - 0,4711 \times TBP \times [H_2SO_4]_{int.} + 4,217 \times Span80 \times [H_2SO_4]_{int.} + 1,6869 \times Span80 \times [H_2SO_4]_{int.} \quad (2.9)$$

ANOVA pour l'extraction de MG en présence de TBP

Les termes qui ont un effet positif sur l'élimination de malachite green sont le pourcentage massique de l'extractant TBP, la concentration de la phase interne [H₂SO₄]_{int.}, la concentration de la phase interne au carré ([H₂SO₄]_{int.})², l'interaction extractant et tensioactif TBP×Span80 et

l'interaction tensioactif et phase interne $\text{Span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$. Les autres termes ont un effet négatif sur l'extraction de MG par membrane liquide émulsionnée MLE.

Tableau 2.14. Effets et coefficients du rendement d'extraction de MG en présence de TBP.

Termes	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant	97,483	0,336	289,73	0,000
TBP	0,578	0,206	2,80	0,038
Span80	-1,064	0,206	-5,16	0,004
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$	0,973	0,206	4,72	0,005
$(\text{TBP})^2$	-1,983	0,303	-6,54	0,001
$(\text{Span80})^2$	-2,530	0,303	-8,34	0,000
$([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}})^2$	0,783	0,303	2,58	0,049
TBP \times Span80	2,903	0,291	9,96	0,000
TBP \times $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$	-0,471	0,291	-1,62	0,167
Span80 \times $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$	1,687	0,291	5,79	0,002

D'après l'analyse statistique représenté par le tableau 2.14, on constate que les termes hautement significatifs sont : $(\text{TBP})^2$, $(\text{span80})^2$ et l'interaction $\text{span80}-[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$. Par contre, les termes qui sont significatifs sont : TBP (avec la valeur de $P = 0,038$) et $([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}})^2$ avec une valeur de probabilité de 0,049, span80 ($P = 0,004$) et l'interaction $\text{span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$ ($p = 0,002$). On observe aussi une seule interaction non significatif entre l'extractant et la phase interne $\text{TBP}-[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$ avec une valeur de $P = 0,167$ (valeur supérieure à 0,05).

RSM pour l'extraction de MG en présence de TBP

Les figures 2.14 à 2.16 présentent les surfaces de contours et les surfaces de réponses de l'extraction de MG par membrane liquide émulsionnée donné par le plan Box-Behnken.

- **A différent niveau de phase interne (l'extraction de MG en présence de TBP)**

La figure 2.14 représente les surfaces de contours (à gauche) et les surfaces de réponse (à droite) à différent niveau de la phase interne. On remarque que les bonnes éliminations de malachite green ($>98\%$) sont obtenus à 0,1M et 0,5M [12, 28, 30, 31, 35].

La zone des meilleurs rendements d'élimination est située à 0,1M de la phase interne entre 4,5-8% en masse pour le tensioactif [30] et 6,5-10% pour l'extractant (voir le contour bleu foncée et le sommet de la surface de réponse). Et à 0,5M de H_2SO_4 la zone des bonnes réponses est

représentée par le contour mauve de forme ovale située au milieu du domaine choisi et dans la surface est au sommet avec un palier constant.

Lorsque la concentration de la phase interne passe de 0,1M à 0,3M d'acide, la zone de bons rendements s'agrandit. Cependant, lorsque la concentration augmente jusqu'à 0,5M, cette zone se comprime un peu.

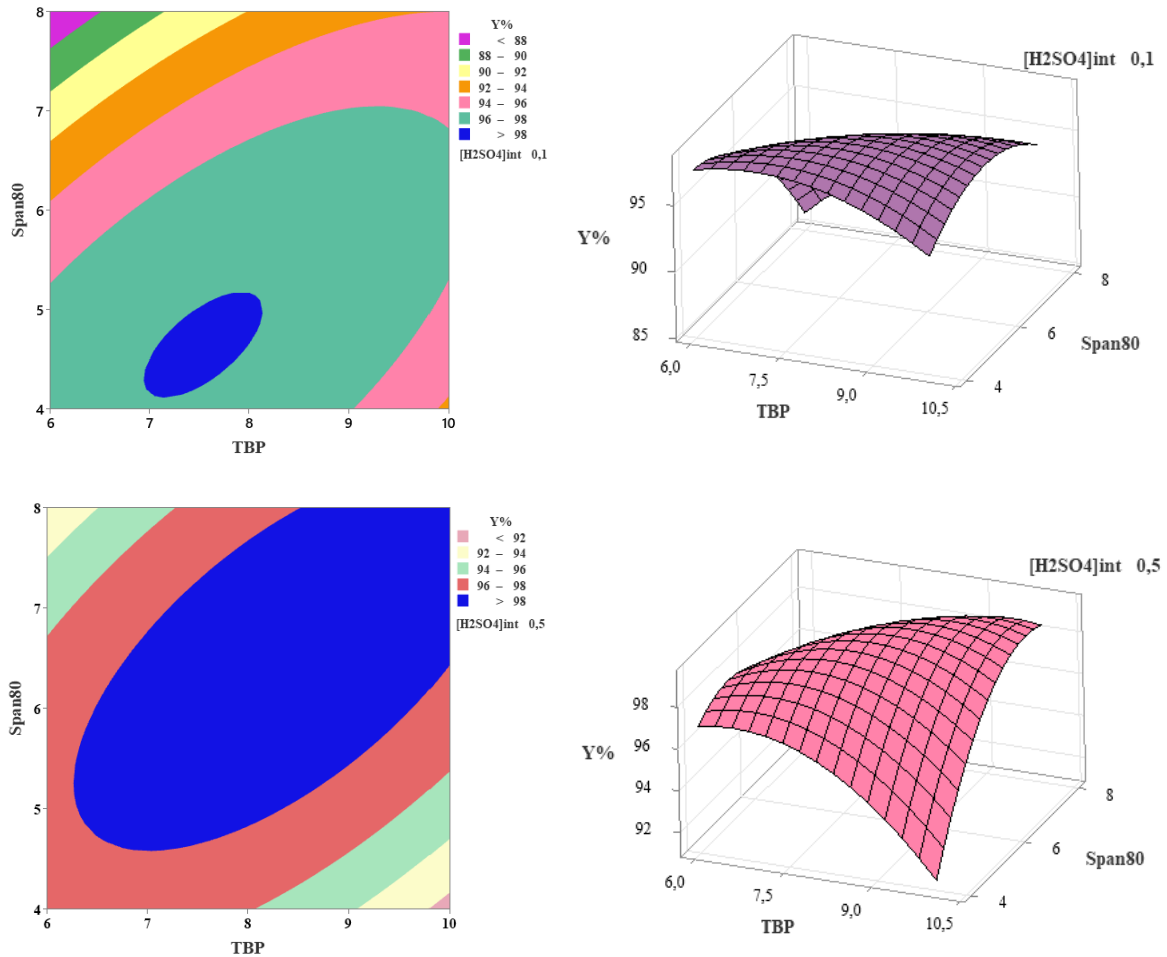


Figure 2.14. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de TBP-Span80 à différent niveau pour $[H_2SO_4]_{int}$.

- ***A différent niveau de tensioactif (l'extraction de MG en présence de TBP)***

La figure 2.15 représente les surfaces de contours et de réponses de l'élimination de MG à différentes pourcentage massique en tensioactif 'span80'.

On observe que les bonnes réponses sont obtenus à 6% massique en span80 [27, 28, 30] et qui est de 99% d'élimination de MG.

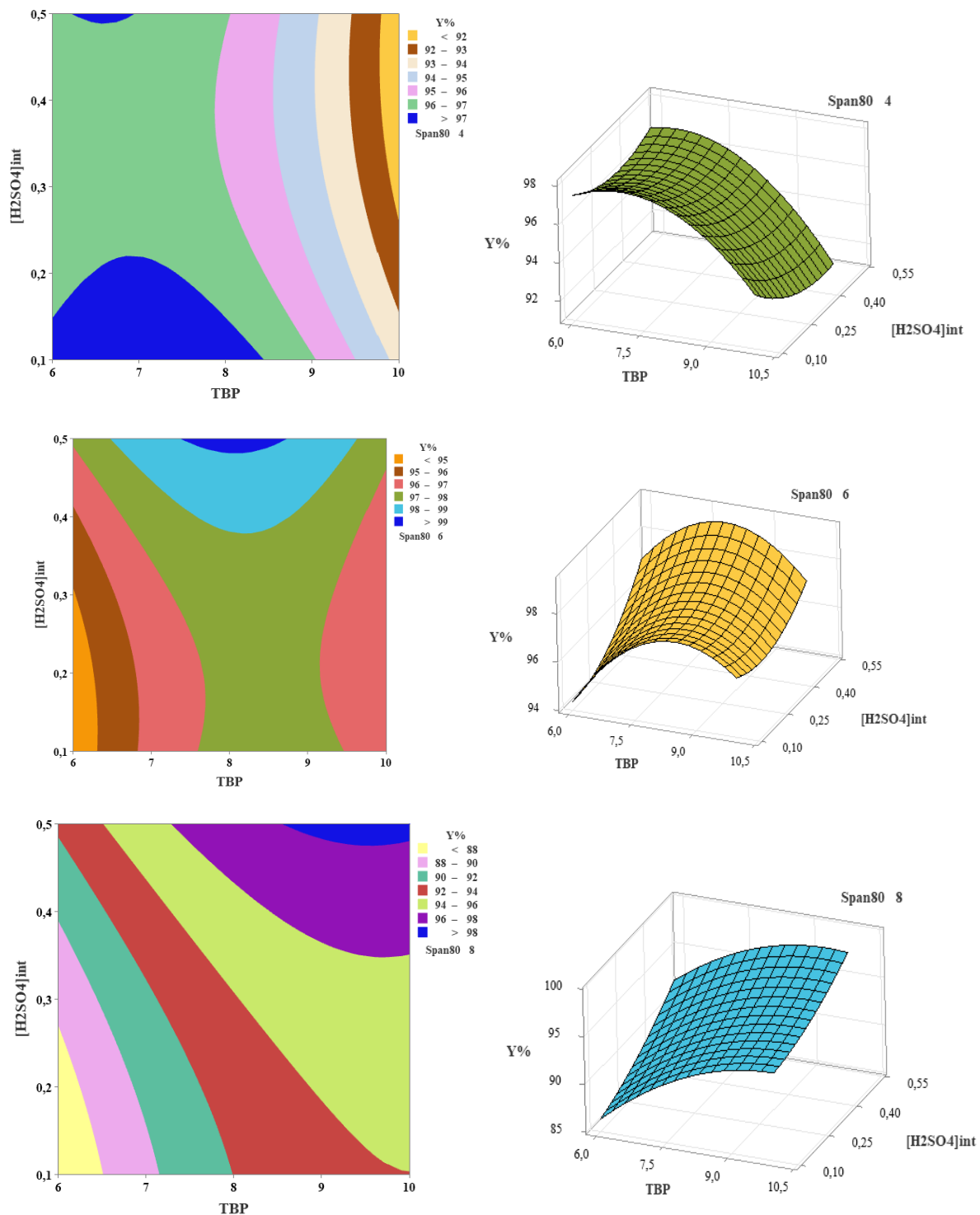


Figure 2.15. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de TBP-
[H₂SO₄]_{int.} à différent niveau de Span80.

A 4% massique en span80, on remarque deux zones de bons rendements (>97%). La première est située à 0,5M en H₂SO₄ [13, 28, 30, 31] et entre 6-6,5% en masse d'extractant. Et la deuxième est située à 0,1M en H₂SO₄ et entre 6-8,8% en masse d'extractant.

Au niveau moyen pour le span80, on remarque des rendements d'extraction de malachite green supérieure à 99%. Ces rendements sont situés entre 7,5-8,5% en masse d'extractant et à un niveau maximum pour la concentration de H₂SO₄ [12, 28, 30, 31].

A 8% m en span80, on a un bon rendement d'extraction de MG de l'ordre de 98%. Ces rendements sont situés à 0,5M de l'acide sulfurique [12, 28, 30,31] et entre 9-10% massique en TBP.

- **A différent niveau de TBP (l'élimination de MG)**

A 6% en TBP, on observe des rendements supérieurs à 96%. Ces rendements sont situés dans tous le domaine de la phase interne et entre 4-5% en masse de span80 [30].

A une valeur moyenne en TBP (8% en masse), les rendements d'extraction de MG sont augmentés à 99%. Ils sont situés à un niveau maximum pour la concentration en acide sulfurique [5, 3, 6,7] et entre 5,5-6,5% en masse en span80 [27, 28, 30].

A une valeur maximale en extractant TBP, on remarque des bons rendements de l'ordre de 98%. Ils sont situés au niveau maximum pour l'acide sulfurique [11, 28, 30,31] et entre 6,5-8% en span80 [30].

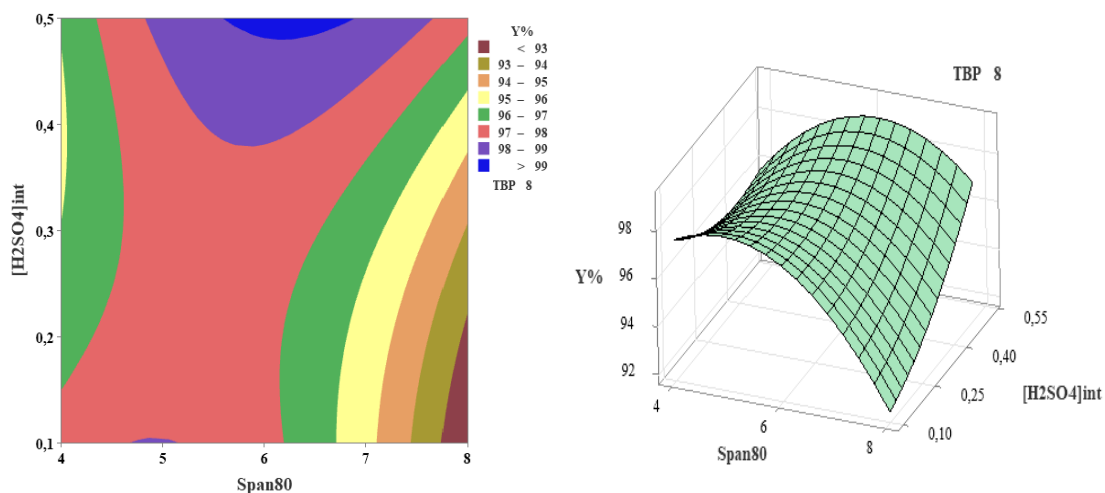


Figure 2.16. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de span80-
[H₂SO₄]_{int.} à 5% m en TBP.

Les surfaces de réponse de la figure 2.14 sont de forme concave un peu inclinée en avant. Cette inclinaison augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase interne.

Les figures 2.15 et 2.16 sont de forme convexe incliné où le rendement maximum est en haut et à gauche pour le niveau minimum et la forme reste la même au niveau moyen mais l'inclinaison diminue un peu à gauche. Au niveau maximum les surfaces de réponse sont de formes concaves inclinées où les bons rendements sont en haut et à droite.

2.5.1.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de MG en présence de TBP

Les résultats de l'optimisation indiquent les valeurs optimales pour chaque facteur pour avoir un meilleur rendement d'extraction théorique pour l'élimination de malachite green en présence de TBP. Le rendement d'extraction est de **98,32%** avec un pourcentage massique du span80 de 6,46%, une concentration de la phase interne de 0,5M et un pourcentage massique en TBP de 8,38% qui correspondent à une désirabilité de **0,94** (figure 2.17).

Une vérification des conditions optimales a été réalisée deux fois dans les mêmes conditions expérimentales a donné une valeur de **98,00%**. Le modèle était donc suffisant pour représenter le processus.

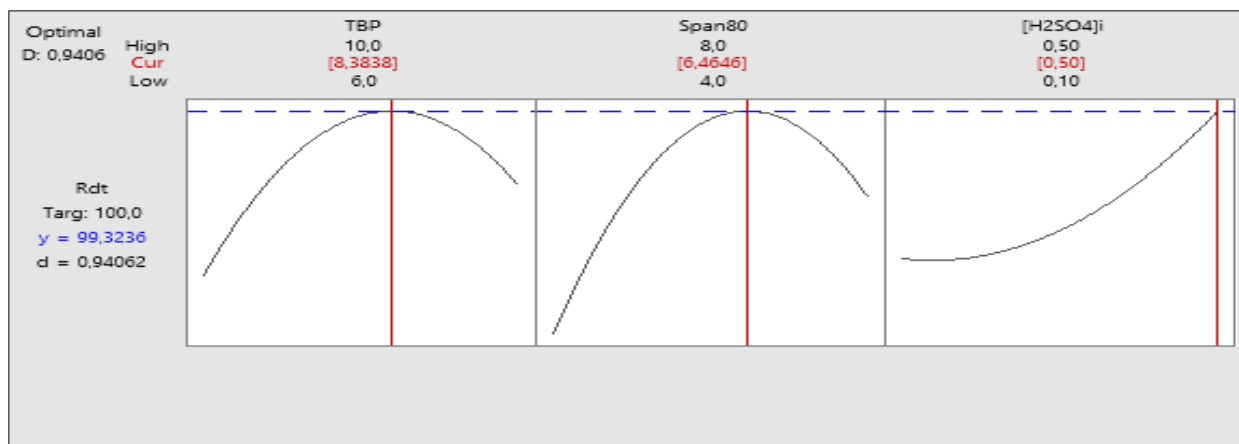


Figure 2.17. Diagramme d'optimisation pour l'extraction de MG en présence de TBP.



Figure 2.18. Photographie d'une solution de MG avant et après traitement aux conditions optimales.

La figure 2.18 montre la solution claire et limpide après avoir été traitée dans les conditions optimales. Quant à la malachite green qui était initialement dans la solution externe, il est passé pratiquement totalement dans la membrane liquide émulsionnée.

2.5.1.3. Rendement théorique et rendement expérimental

La figure 2.19 représente la représentation graphique du rendement expérimental en fonction

du rendement théorique. On constate que les rendements expérimentaux et estimés sont sur la ligne de régression avec une très bonne valeur de $R^2 = 0,9842$.

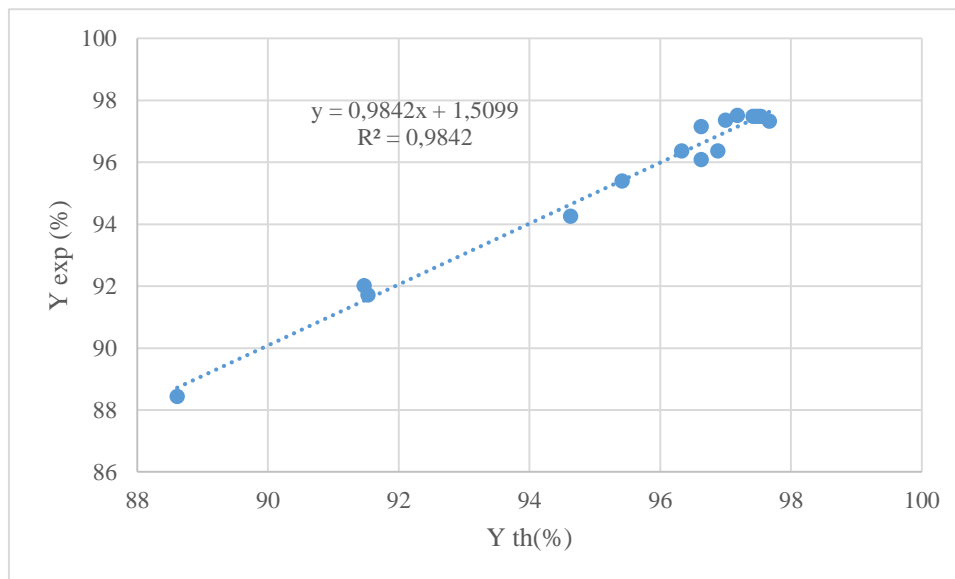


Figure 2.19. Représentation graphique du rendement théorique d'extraction de MG en fonction du rendement expérimental.

2.5.2. Elimination du MG en absence de TBP

Pour l'extraction de MG d'une phase aqueuse, les paramètres précités sont choisis comme variables indépendantes (variés) tels que : le pourcentage massique en span80, la concentration de la phase interne $[H_2SO_4]_{int}$, et le rapport entre le volume de la phase externe sur le volume de la phase émulsionnée (voir le tableau 2.15). Les autres paramètres opératoires fixés sont le temps d'émulsion (3min), le temps d'extraction (15min), le rapport O/A = 2, le rapport $V_{ext}/V_{em} = 5$, la vitesse d'agitation (250tr/min), la température (20°C), le diluent (toluène) et la concentration initiale en colorant $[MG]_0$ (10ppm).

Les points expérimentaux de l'extraction du MG suivant le modèle de Box-Behnken sont présentés dans le tableau 2.15. L'analyse a été réalisée pour estimer la fonction de réponse.

2.5.2.1. Résultats et discussion

Effets principaux des facteurs étudiés pour l'élimination de MG en absence de TBP

D'après la figure 2.20, on constate que le rendement d'extraction de la malachite green augmente avec l'augmentation du pourcentage massique de Span80. Cette augmentation est de la concentration 4 à 6% en masse (**96,48%-97,14%**). Au-delà de la valeur 6% en masse de

tensioactif le rendement d'extraction de MG diminue de la valeur **97,14% à 96,23%** [29].

Avec le rapport volumique $V_{ext}/V_{em} = 3$, on observe un rendement maximum d'extraction de malachite green avec un rendement de **97,07%** [9].

Concernant la phase interne, on remarque un palier presque constant de 0,1 à 0,3M avec un meilleur rendement d'extraction (**96,82%**). Puis, on remarque une diminution du rendement d'élimination de malachite green [9].

Tableau 2.15. Matrice d'expérience pour l'extraction de malachite green en absence de TBP.

Essais	Span80	[H ₂ SO ₄] _{int.}	V _{ext} /V _{em}	Y _{exp} %
1	6	0,3	5	97,67
2	6	0,5	7	96,27
3	4	0,1	5	97,27
4	6	0,1	3	97,54
5	6	0,3	5	97,67
6	4	0,3	3	96,15
7	6	0,1	7	96,09
8	8	0,3	3	97,18
9	4	0,3	7	96,6
10	6	0,5	3	97,42
11	8	0,1	5	96,39
12	8	0,5	5	96,69
13	6	0,3	5	97,67
14	4	0,5	5	95,9
15	8	0,3	7	94,69

Modèle mathématique pour l'extraction de MG en présence de TBP

La régression de la réponse Y en unités codées en fonction de tous les termes est représentée par l'équation 2.13 et en unité non codées est donnée par l'équation 2.14.

$$\begin{aligned}
 Y\% = & 97,670 - 0,1212 \times \text{Span80} - 0,1263 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 0,5800 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - \\
 & 0,891 \times \text{Span80}^2 - 0,216 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}^2 - 0,624 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 + 0,417 \times \text{Span80} \times \\
 & [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 0,735 \times \text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} + 0,075[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y\% = & 83,91 + 3,219 \times \text{Span80} - 4,59 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} + 2,316 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 0,2228 \times \\
& \text{Span80}^2 - 5,41 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 0,1559 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 + 1,044 \times \text{Span80} \times \\
& [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 0,1837 \text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} + 0,187 [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} \quad (2.14)
\end{aligned}$$

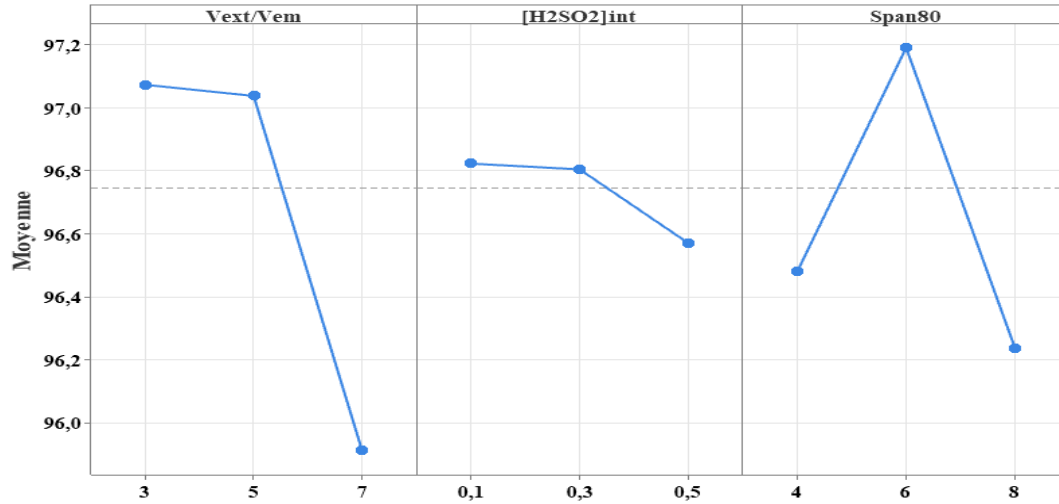


Figure 2.20. Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de MG en absence de TBP.

ANOVA pour l'extraction de MG en absence de TBP

D'après l'analyse statistique représenté par le tableau 2.16, on constate que les termes hautement significatifs sont : le rapport $V_{\text{ext}}/V_{\text{em}}$ et $(\text{span80})^2$. Par contre un seul terme qui est significatif : l'interaction $\text{Span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$ (avec la valeur de $P = 0,016$) et l'interaction $\text{span80} \times V_{\text{ext}}/V_{\text{em}}$ ($p=0,002$).

Tableau 2.16. Effets et coefficients du rendement d'extraction de MG en absence de TBP.

Terme	Coef	SE Coef	Valeur de T	Valeur de p
Constante	97,670	0,136	718,96	0,000
Span80	-0,1212	0,0832	-1,46	0,205
[H ₂ SO ₄] _{int.}	-0,1263	0,0832	-1,52	0,190
V _{ext} /V _{em}	-0,5800	0,0832	-6,97	0,001
Span80×Span80	-0,891	0,122	-7,28	0,001
[H ₂ SO ₄] _{int.} ×[H ₂ SO ₄] _{int.}	-0,216	0,122	-1,77	0,138
V _{ext} /V _{em} × V _{ext} /V _{em}	-0,624	0,122	-5,09	0,004
Span80 × [H₂SO₄]_{int.}	0,417	0,118	3,55	0,016
Span80×V_{ext}/V_{em}	-0,735	0,118	-6,25	0,002
[H ₂ SO ₄] _{int.} ×V _{ext} /V _{em}	0,075	0,118	0,64	0,552

RSM pour l'extraction de MG en absence de TBP

Les figures 2.21 à 2.23 présentent les contours et les surfaces de réponse du plan de Box-Behnken pour l'extraction de malachite green sans agent d'extraction par membrane liquide émulsifiée.

- *A différent niveau de phase interne pour l'extraction de MG en absence de TBP*

À différents niveaux de phase interne, les surfaces de contour (à gauche) et les surfaces de réponse (à droite) sont représentées par la figure 2.21. Le meilleur rendement d'éliminations de malachite green (>97%) sont observées à 0,1 ; 0,3 et 0,5M.

Pour le niveau de [H₂SO₄]_{int} = 0,1M, les graphiques présentes différentes régions colorées correspondant aux niveaux de réponse Y%, qui vont de moins de 94,5% à plus de 97,5%. Alors que les régions de couleur plus claire (rose, vert et jaune) affichent des réponses plus faibles, la zone bleu foncé représente la réponse maximale (Y% > 97,5%). Ce rendement est atteint lorsque le pourcentage massique en tensioactif se situe dans l'intervalle (4,5-7), et (3-5,5) du rapport V_{ext}/V_{em} [23, 33-35].

A 0,3M de H₂SO₄ les meilleurs résultats d'élimination de colorant MG (plus de 97,5%) sont obtenu lorsque le pourcentage massique en span80 est autour de 5 à 7,5 et V_{ext}/V_{em} est autour de 3 à 5,5 (la zone bleu foncé) [11, 12, 35, 36].

Concernant le niveau de [H₂SO₄]_{int} = 0,5M, la zone des bonnes réponses est représentée par le contour bleu foncé (Y% > 97,5%). Elle est située à une concentration de Span80 autour de 7% et au niveau minimum pour le rapport V_{ext}/V_{em} [7, 37, 38].

- **A différent niveau de rapport V_{ext}/V_{em} pour l'extraction de MG en absence de TBP**

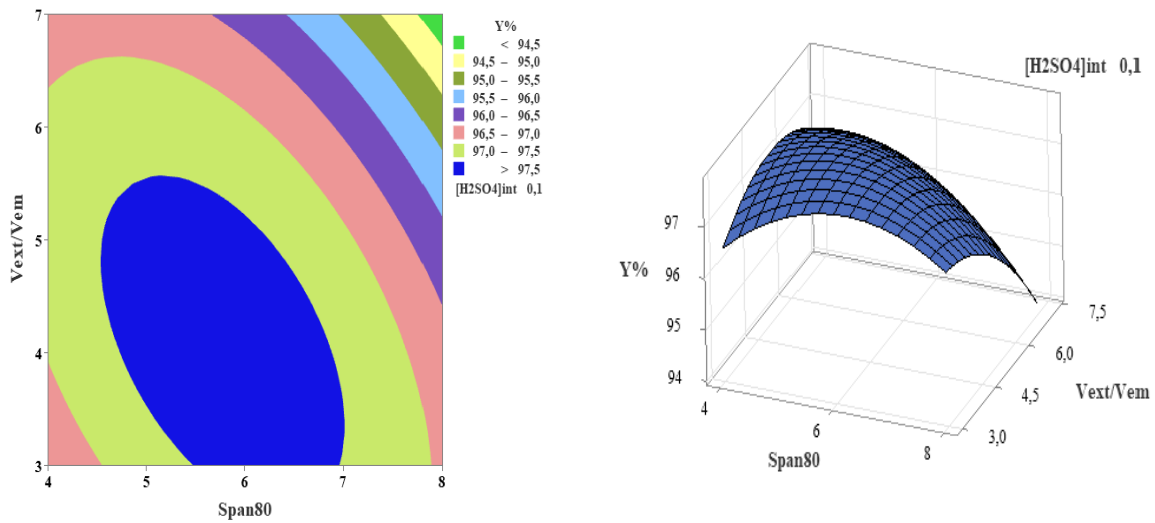
Les contours et les surfaces de réponse de l'élimination des MG à différent niveau de rapport V_{ext}/V_{em} sans utilisation de l'agent d'extraction TBP sont affichés dans la figure 2.22.

Il est évident que les bonnes réponses se trouvent lorsque le rapport est égal à 3 et 5 et que l'élimination du colorant MG est de 97,5% [7, 39].

A un rapport V_{ext}/V_{em} égal à 3, on remarque que la zone des bonnes réponses d'élimination de MG (bleu foncé) est située à dans tout le domaine de la phase interne et au milieu du domaine du Span80 [7, 11, 33, 35,39].

Au niveau moyen pour V_{ext}/V_{em} , on remarque des rendements d'extraction de malachite green supérieure à 97,5%. Ces rendements sont situés entre 4,5-6,5% en masse de tensioactif et dans l'intervalle 0,1-0,4 M de phase interne H_2SO_4 [12, 36,40].

A un niveau maximum pour le rapport volumique V_{ext}/V_{em} , on observe que la zone des bons rendements décale vers le gauche. Elle est située entre 0,1-0,4M pour la phase interne et entre 4-5,5% pour le pourcentage massique en span80.



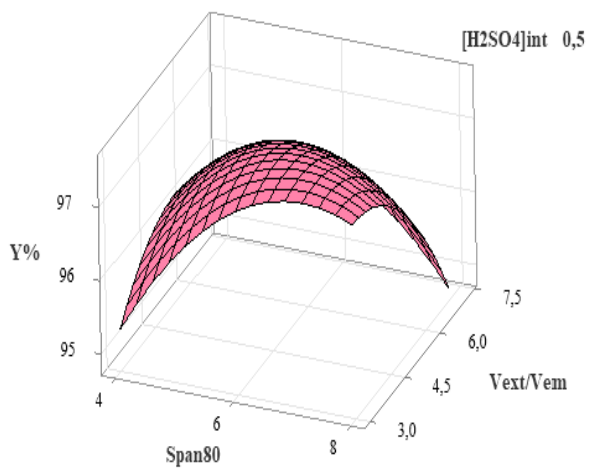
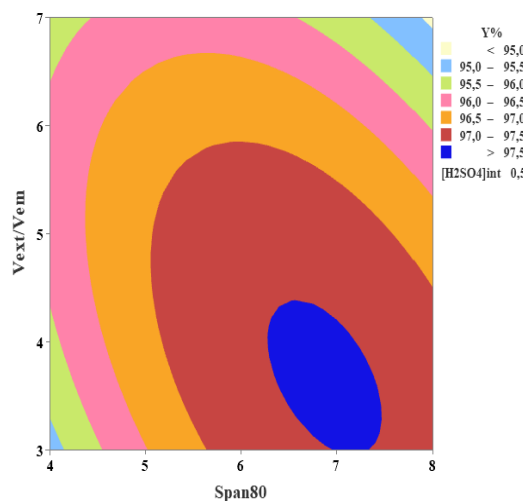
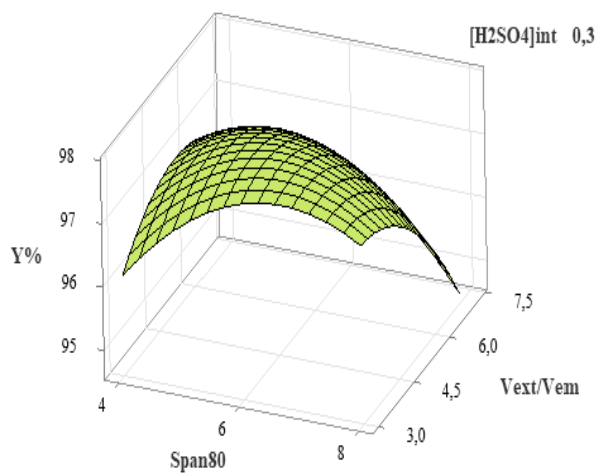
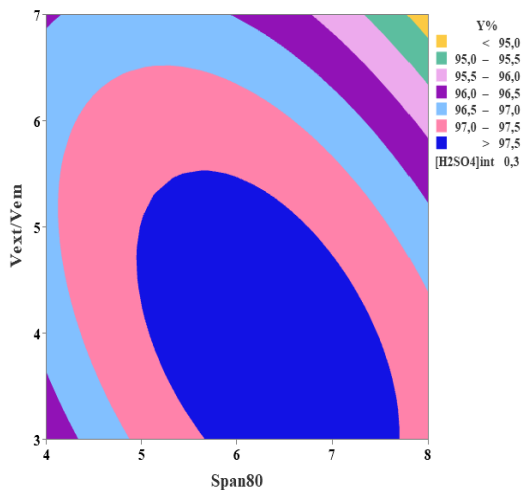
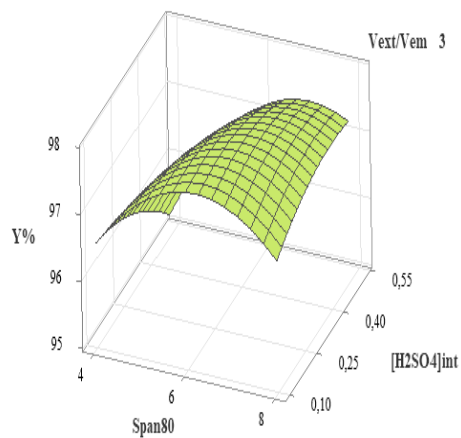
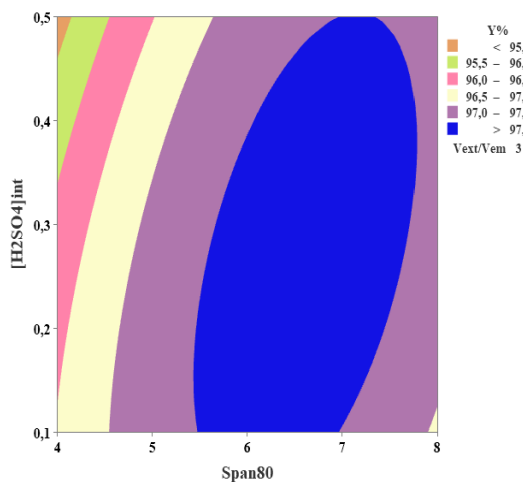


Figure 2.21. Surface de contours et de réponse du rendement $Y\%$ en fonction de Span80 - $V_{\text{ext}}/V_{\text{em}}$ à différent niveau pour $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int}}$.



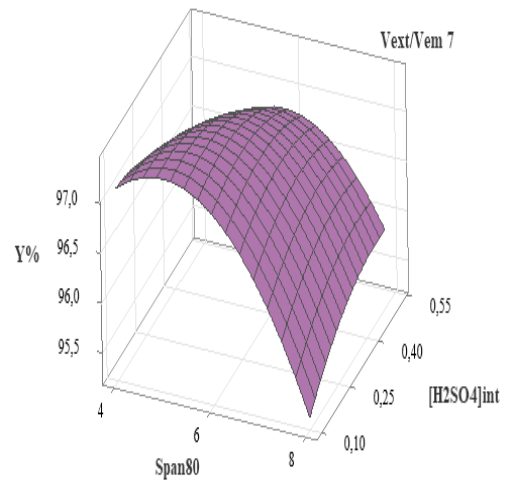
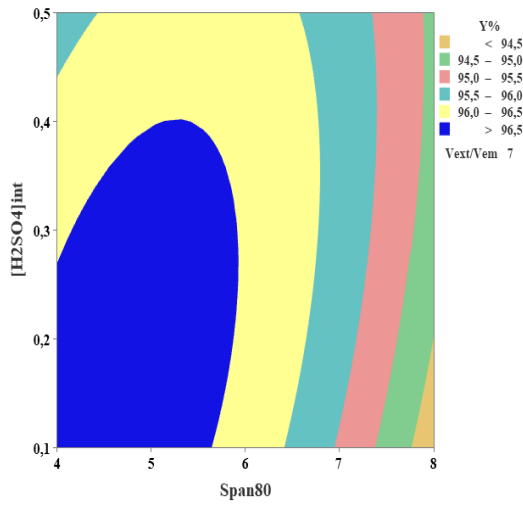
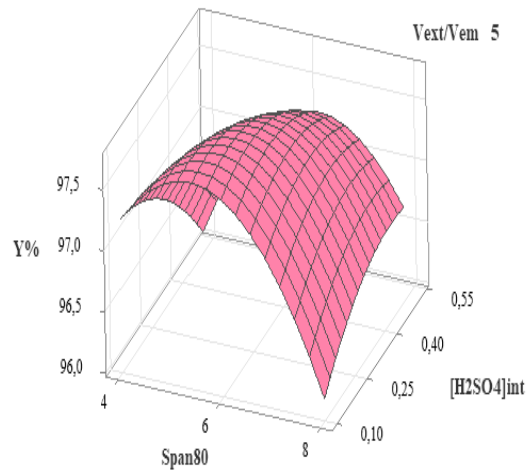
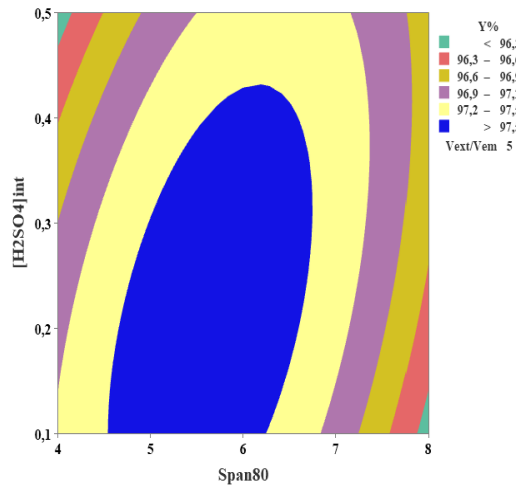
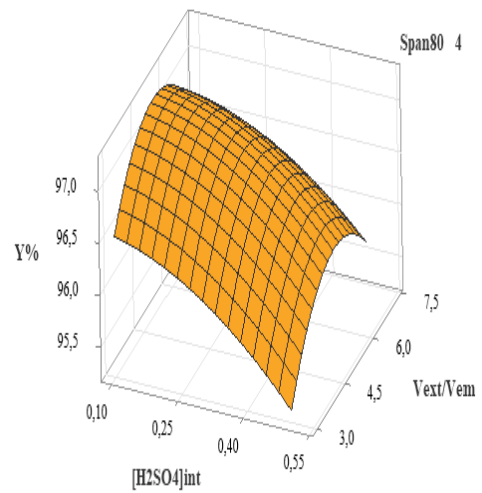
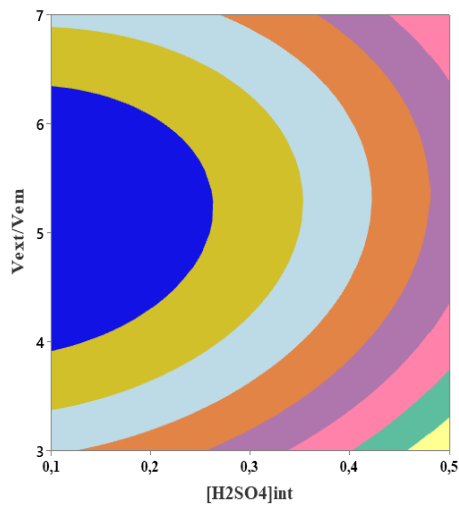


Figure 2.22. Surface de contours et de réponse du rendement Y% en fonction de Span80-
[H₂SO₄]_{int} à différent niveau pour V_{ext}/V_{em}.



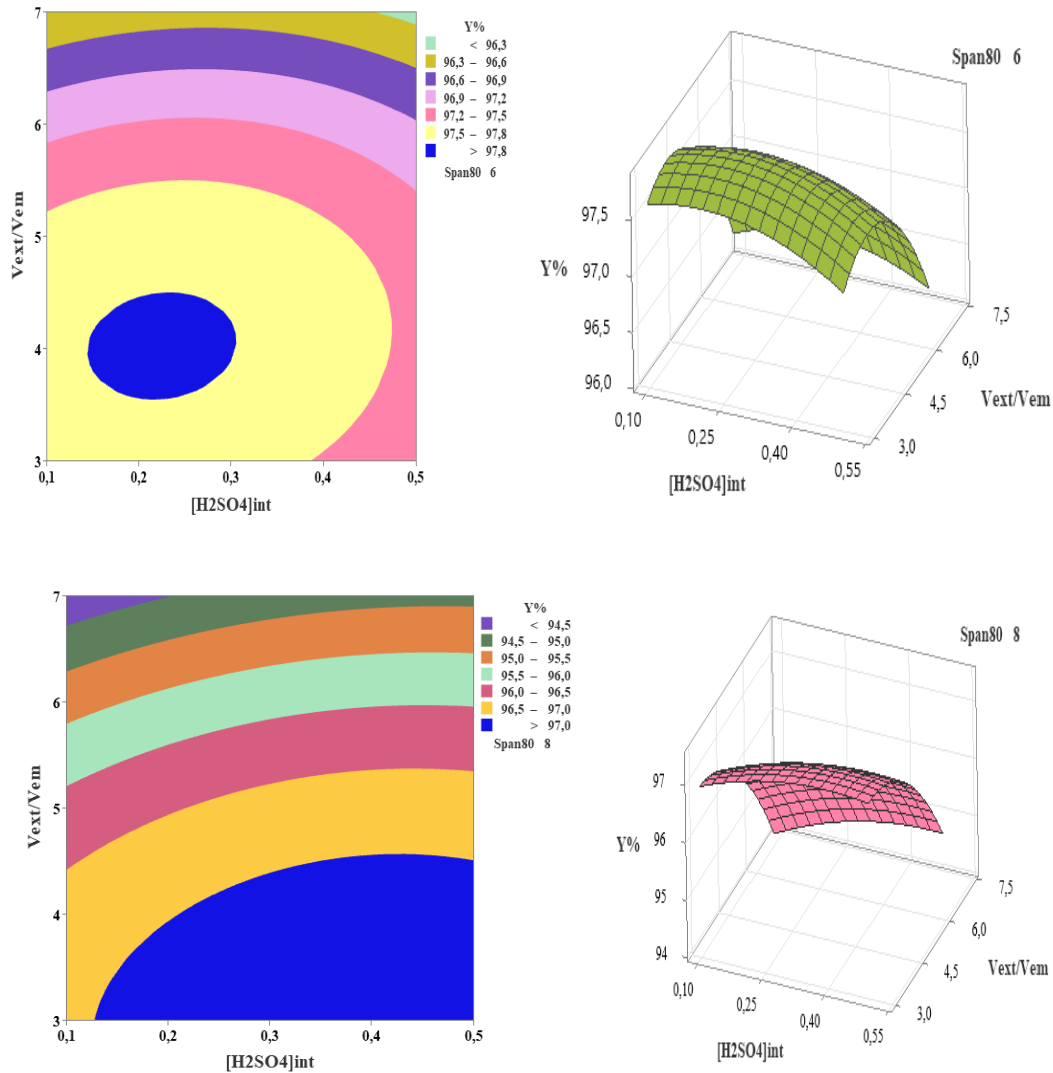


Figure 2.23. Surface de contours et de réponse du Y% rendement en fonction de $[H_2SO_4]_{int}$ - V_{ext}/V_{em} à différent niveau pour le Span80.

- *A différent niveau de tensioactif pour l'extraction de MG en absence de TBP*

A 4% en Span80, on observe des rendements supérieurs à 97%. Ces rendements sont situés dans l'intervalle 4-6,5 de V_{ext}/V_{em} et au niveau minimum pour la phase interne H_2SO_4 .

A une valeur moyenne en Span80 (6% en masse), les rendements d'extraction de MG sont augmentés à un rendement égale à 97,8%. Ils sont situés à 4 pour le rapport V_{ext}/V_{em} et dans l'intervalle 0,1-0,3M de H_2SO_4 .

A une valeur maximale en tensioactif, on remarque que les bons rendements sont de l'ordre de 97%. Ils sont représentés par le contour bleu foncé. Ils sont situés entre 3 à 4,5 de rapport V_{ext}/V_{em} et presque dans tout le domaine de H_2SO_4 [7].

Les surfaces de réponses confirment cette interprétation.

2.5.2.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de MG en absence de TBP

Les valeurs optimales pour chaque facteur afin d'obtenir le meilleur rendement d'extraction théorique pour l'élimination de malachite green en absence de TBP sont indiquées dans la figure 2.24. Le rendement d'extraction est de **97,83%** avec un pourcentage massique du span80 de 6,14%, un rapport $V_{ext}/V_{em} = 3,92$ et concentration de la phase interne de 0,23M.

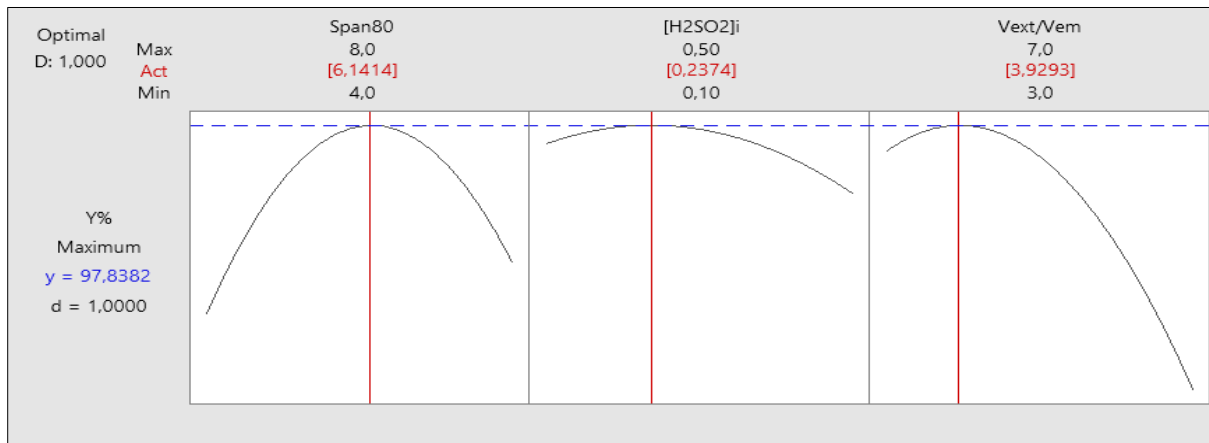


Figure 2.24. Diagramme d'optimisation pour l'extraction de MG en absence de TBP.

La figure 2.25 montre que la solution claire et limpide après avoir été traitée dans les conditions optimales.

2.5.2.3. Rendement théorique et expérimental pour l'extraction de MG (sans TBP)

Le rendement expérimental et le rendement théorique sont représentés dans la figure 2.26. Il est évident que les rendements théoriques et expérimentaux, avec une bonne valeur R^2 de 0,97, se trouvent sur la ligne de régression.

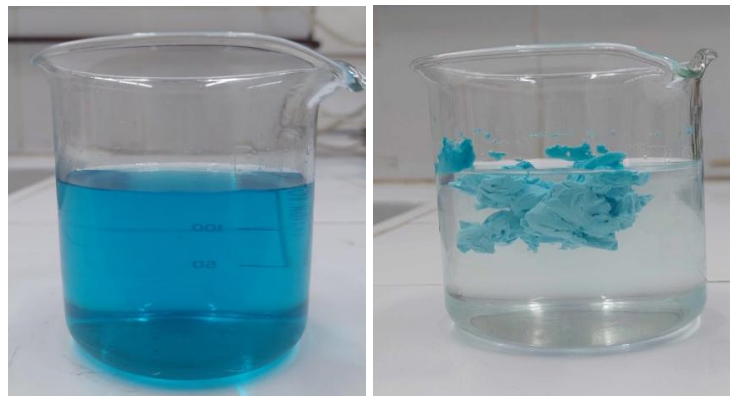


Figure 2.25. Photographie d'une solution de MG avant et après traitement aux conditions optimales en absence de TBP.

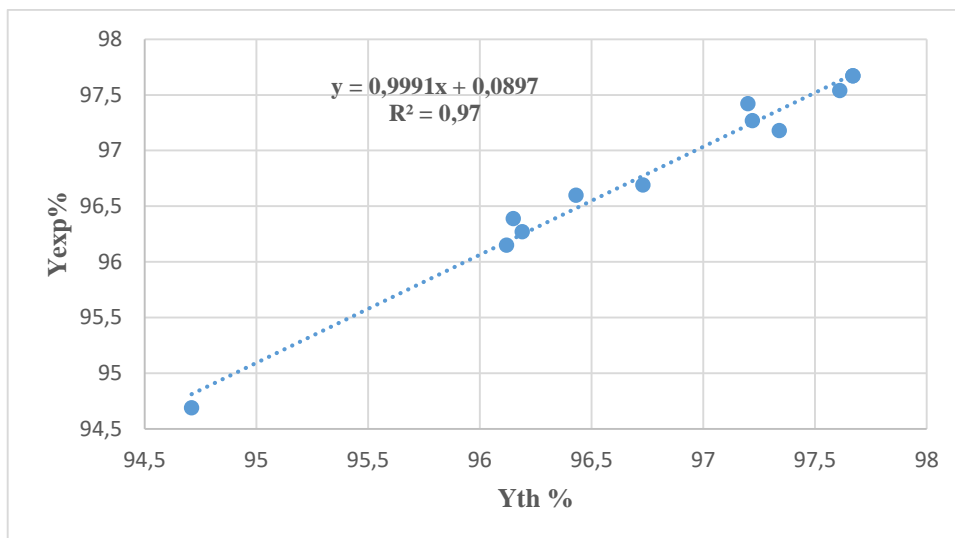


Figure 2.26. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour MG (absence de TBP).

2.6. EXTRACTION DE MELANGE MG-Rh-B

2.6.1. Extraction du mélange Rh-B-MG avec un rapport volumique $R = 1$

Afin de maximiser et de déterminer les conditions idéales de fonctionnement offrant le meilleur rendement pour l'extraction de MG et Rh-B. Nous avons appliqué le plan Box-Behnken.

Pour étudier l'extraction de mélange MG et Rh-B dans l'eau distillée, nous avons choisi trois facteurs à varier : le pourcentage massique en span80, la concentration de la phase interne et le type de diluant (tableau 2.17), en fixant les autres paramètres opératoires à savoir :

Le temps d'émulsion (1min), le temps d'extraction (10min), le rapport O/A = 2, le rapport $V_{ext}/V_{ém}=5$, la vitesse d'agitation (250tr/min), la température 20°C et la concentration initiale des polluants : $[MG]_0=10ppm$ et $[Rh-B]_0 = (10ppm)$.

La phase externe est un mélange de deux colorants, la malachite green et la rhodamine B. La concentration des chacun de colorants est de 10ppm. Le premier mélange ($R = 1$) est composé de volumes égaux des deux colorants choisi. Le second ($R = 0,5$) est un mélange de volume de MG et le double que le volume de rhodamine B.

Tableau 2.17. Matrice d'expérience pour l'extraction du mélange 1 (R = 1).

Essais	Span80 (m%)	Diluant	[H ₂ SO ₄] _{int}	Y (mélange1)%	Y _{the} %
1	5	Toluène	0,175	97,97	97,97
2	5	Xylène	0,300	97,31	98,82
3	4	Cyclohexane	0,175	96,48	96,46
4	5	Cyclohexane	0,050	94,32	92,81
5	5	Toluène	0,175	97,97	97,97
6	4	Toluène	0,050	87,69	89,22
7	5	Cyclohexane	0,300	93,66	95,92
8	6	Toluène	0,050	77,40	79,64
9	4	Toluène	0,300	87,69	85,45
10	5	Xylène	0,050	93,00	90,74
11	6	Cyclohexane	0,175	97,64	96,92
12	6	Xylène	0,175	96,65	96,67
13	5	Toluène	0,175	97,97	97,97
14	4	Xylène	0,175	96,81	97,54
15	6	Toluène	0,300	96,15	94,61

2.6.1.1. Résultats et discussion

Analyse de variance ANOVA

La valeur P, une mesure statistique, peut être utilisée pour identifier les composants les plus significatifs (tableau 2.18). Le niveau de confiance est de 88%.

Le modèle est bien régressé. Selon les données du tableau 2.18, les termes significatifs sur l'élimination du mélange MG-Rh-B (R = 1) sont : la phase interne [H₂SO₄]_{int}. (avec une valeur de P = 0,047), le (span80)² avec une valeur de p = 0,117, le (diluant)² avec une valeur de p est égale à 0,221, le ([H₂SO₄]_{int})², et l'interaction Span80×[H₂SO₄]_{int}. (avec la valeur de P = 0,083).

Tableau 2.18. Effets et coefficients du rendement d'élimination du mélange du polluant (R=1)

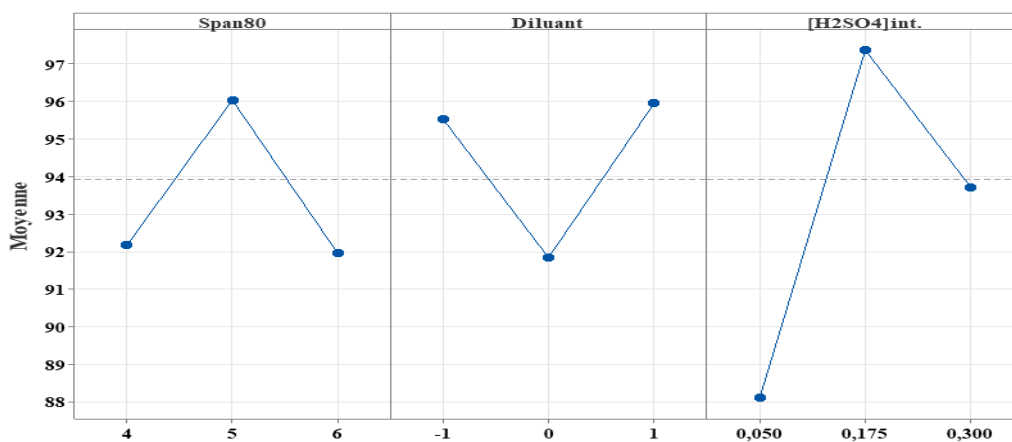
Terme	Coef	SE Coef	Valeur de T	Valeur de p
Constante	97,98	2,42	40,48	0,000
Span80	-1,18	1,48	-0,80	0,461
Diluant	0,21	1,48	0,14	0,894
[H ₂ SO ₄] _{int.}	3,88	1,48	2,62	0,047
Span80×Span80	-4,13	2,18	-1,89	0,117
Diluant×Diluant	3,05	2,18	1,40	0,221
[H ₂ SO ₄] _{int.} ×[H ₂ SO ₄] _{int.}	-6,45	2,18	-2,96	0,032
Span80×Diluant	-0,33	2,10	-0,16	0,880
Span80×[H ₂ SO ₄] _{int.}	4,52	2,10	2,16	0,083
Diluant×[H ₂ SO ₄] _{int.}	1,24	2,10	0,59	0,579

Effets principaux des facteurs étudiés

D'après la figure 2.27, on remarque que l'élimination du mélange de colorants augmente de la valeur du pourcentage massique en span80 de 4-5% [38, 40]. Cette augmentation est de **92,17%** à **96,03%**. Puis, on observe une légère diminution du rendement d'extraction du mélange de colorants. Cette diminution est de **92,17** jusqu'à **91,96%**.

On observe un effet négatif de diluant (une diminution de la réponse du niveau -1 au niveau 0) c'est-à-dire de **95,53%** (en présence de cyclohexane) à **91,48%** (en présence de toluène). Donc, le meilleur rendement d'élimination est constaté en présence de xylène à 95,94 %.

On observe un effet positif de la phase interne sur le rendement d'extraction du mélange. Le rendement prend la valeur maximale (**97,36%**) à 0,175M de [H₂SO₄]_{int.}, après cette valeur le rendement diminue jusqu'à **73,70%**.

**Figure 2.27.** Effet principal des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange 1.

Modèle mathématique

Le modèle mathématique du rendement d'extraction de mélange 1 en unité codée et non codée sont représenté par l'équation 2.15 et 2.16 respectivement.

$$Y\% = 97,98 - 1,18 \times \text{Span80} + 0,21 \times \text{Diluant} + 3,88 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 4,13 \times \text{Span80}^2 + 3,3\text{Diluant}^2 - 6,45 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}^2 - 0,33 \times \text{Span80} \times \text{Diluant} + 4,52 \times \text{Span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} + 1,24 \times \text{Diluant} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \quad (2.15)$$

$$Y\% = 28,8 + 28 \times \text{Span80} + 0,1 \times \text{Diluant} - 18 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 3,55 \times \text{Span80}^2 + 3,63 \times \text{Diluant}^2 - 376 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}^2 - 0,33 \times \text{Span80} \times \text{Diluant} + 36,2 \times \text{Span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} + 10 \times \text{Diluant} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \quad (2.16)$$

RSM

Le modèle mathématique utilisé pour dessiner les surfaces de réponse permet d'observer que l'objectif est atteint dans la zone d'étude avec la plus grande efficacité d'extraction possible. Il est représenté par des zones dans les contours et les surfaces de réponses.

- *A différent diluants pour l'élimination du mélange du polluant Rh-B et MG (R = 1)*

La figure 2.28 représente les surfaces de contours et les surfaces de réponse en présence de différents diluants. On remarque que les bonnes éliminations de mélange (100%) sont obtenues en présence de cyclohexane et l'xylène.

La zone des meilleurs rendements d'élimination en présence de cyclohexane (-1) est située entre 4,5-5,5% en masse pour le tensioactif et 0,15-0,23M pour la concentration de la phase interne $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$ (voir le contour bleu et le sommet de la surface de réponse) [12, 36, 37].

En présence du xylène, on remarque que les bons rendements d'éliminations (100%) sont situées en haut de la surface de contour entre 4,5-6,0% en masse du span80 et 0,15-0,3 M en concentration de phase interne [7, 37]. En présence de l'xylène la zone des bons rendements augmente et reste au milieu du domaine d'étude.

- *A un niveau de tensioactif constant pour l'extraction du mélange Rh-B et MG (R=1)*

Les surfaces de contour et de réponse de l'élimination du mélange Rh-B et MG à 5% en agent tensioactif (span80) sont présentées dans la figure 2.29.

On observe que les bonnes réponses sont obtenus à 5% massique en span80 et qui est de 100% d'élimination de Rh-B et MG [29, 30, 33].

Au niveau moyen pour le span80, on remarque deux régions présentent de bonnes performances (100%). Le premier est en présence de cyclohexane et lorsque la concentration en phase interne

[H₂SO₄]_{int.} est comprise entre 0,1 et 0,2 M. Le second se trouve entre 0,1 et 0,23 M pour la concentration en phase interne [H₂SO₄]_{int.} et en présence de xylène.

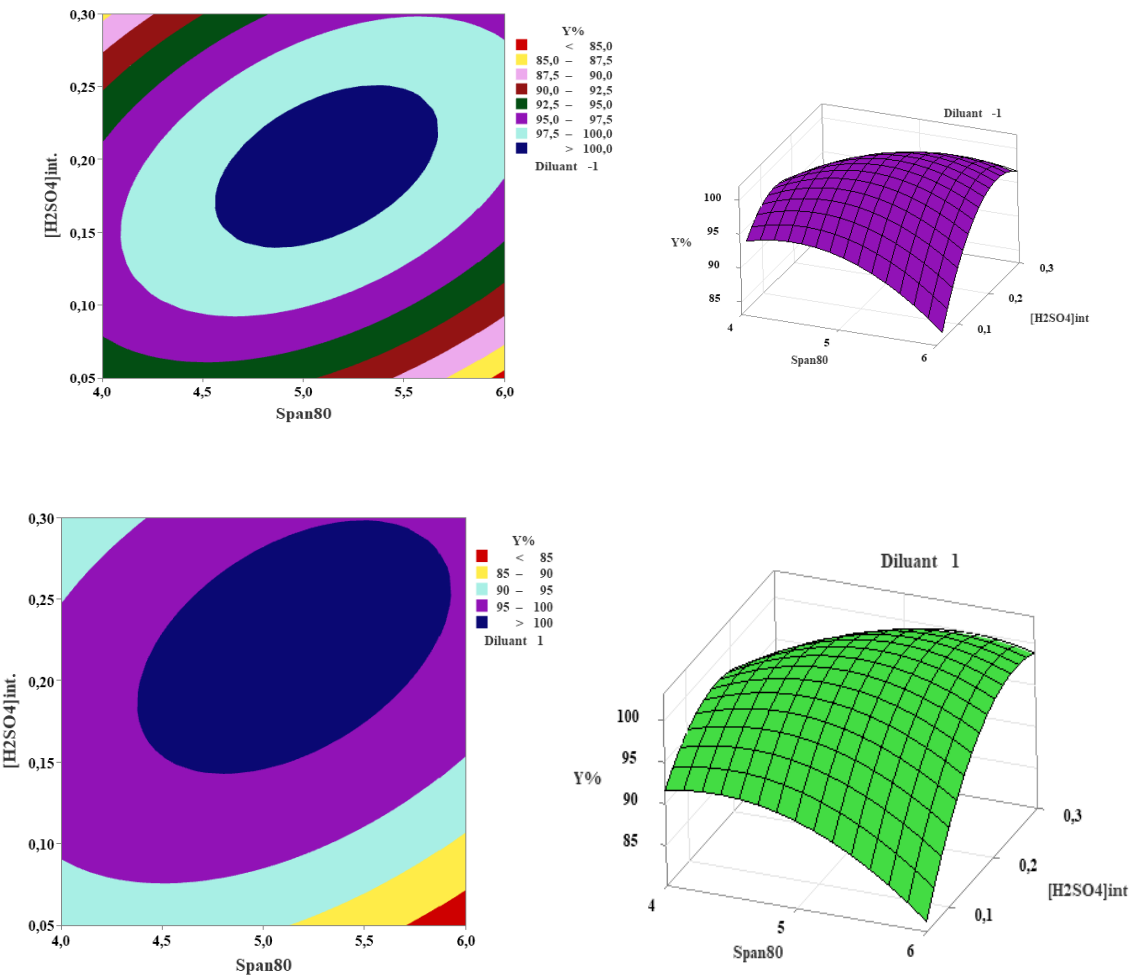


Figure 2.28. Graphique du contour et de réponse du rendement Y(R = 1)% en fonction de Span80 -[H₂SO₄]_{int.} à différents diluants.

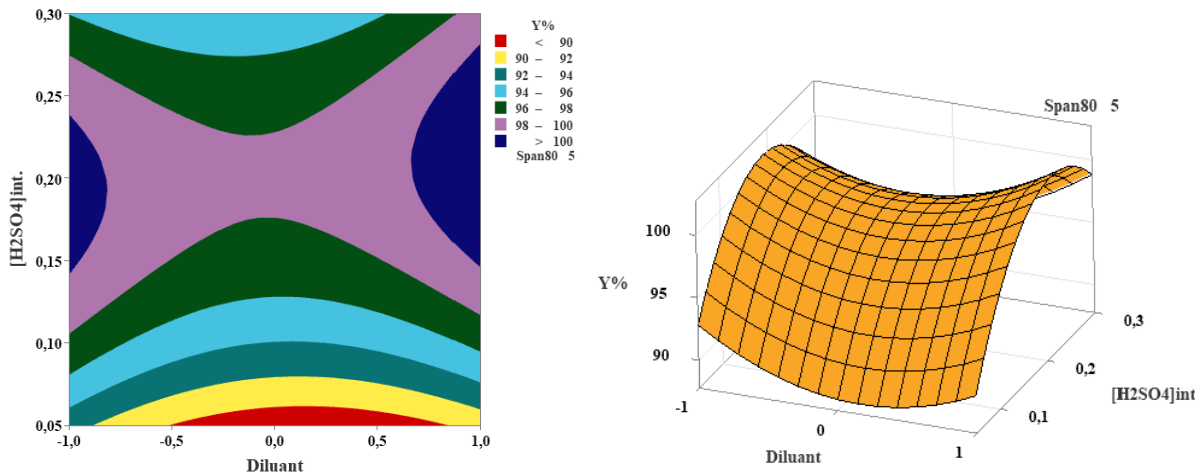


Figure 2.29. Graphique du contour et de réponse du rendement Y (R = 1)% en fonction de Diluant-[H₂SO₄]_{int.} à Span80 = 5%.

- A un niveau de phase interne pour l'élimination du mélange Rh-B-MG ($R = 1$)

La figure 2.30 représente la surface de contour et la surface de réponse à un niveau moyen de la phase interne. On remarque que les bonnes éliminations du mélange de colorant Rh-B et MG sont obtenus à 0,175M (100%).

Deux endroits des bons rendements (100%) ont été identifiés à une concentration de 0,175M de H_2SO_4 . Ces régions se situaient entre 4,5 et 5,5 % en masse de span80. La première se produisant en présence de cyclohexane et la seconde en présence de l'xylène [29, 12].

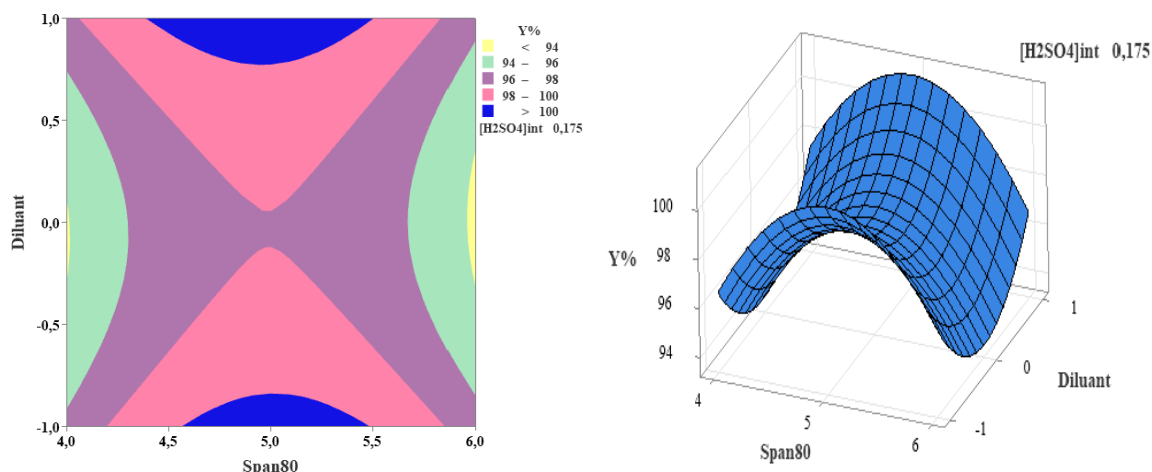


Figure 2.30. Graphique du contour et surface de réponse du rendement Y ($R = 1$)% en fonction de Span80-Diluant à 0,175M de $[H_2SO_4]_{int}$.

Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de mélange $R = 1$

Après un certain nombre d'optimisations, le tableau 2.19 présente les meilleurs résultats. Les valeurs optimales pour chaque facteur et le rendement d'extraction théorique pour l'élimination du mélange MG-Rh-B sont indiqués. L'objectif est de maximiser le rendement d'extraction du mélange de colorants. Les conditions optimales sont : le pourcentage massique de span80 est de 5,90%, la concentration de la phase interne est de 0,22M et l'xylène est présent comme diluant, ce qui donne un rendement d'extraction de **99,64%**.

Tableau 2.19. Résultats de critères d'optimisation de mélange $R = 1$.

Paramètres	Span80 (%m)	Diluant	$[H_2SO_4]_{int}$ M	Y mélange 1%	désirabilité
Optimum	5,90	Xylène	0,22	99,64	0,964

Les conditions idéales ont été confirmées à deux reprises dans les mêmes conditions expérimentales. Le rendement expérimental était de **98,81%**. Donc, le modèle était adéquat pour décrire le processus.

Après un traitement dans des conditions idéales, la solution claire est représentée à la figure 2.31 la solution du mélange de colorants, qui se trouvait d'abord dans la phase extérieure, est presque entièrement passée dans la membrane liquide émulsionnée.

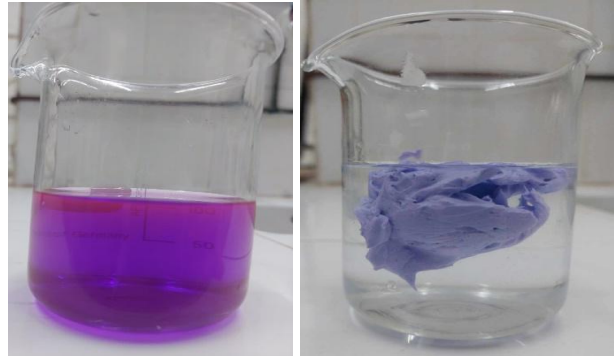


Figure 2.31. Photographie d'une solution de mélange Rh-B et MG à $R = 1$ avant et après traitement.

Rendement théorique et rendement expérimental pour l'extraction de mélange 1

Le rendement expérimental et le rendement théorique pour l'extraction du mélange 1 sont représentés sur la figure 2.32. Les rendements expérimentaux et théoriques se situent sur la ligne de régression, avec une très bonne valeur R^2 de 0,9326.

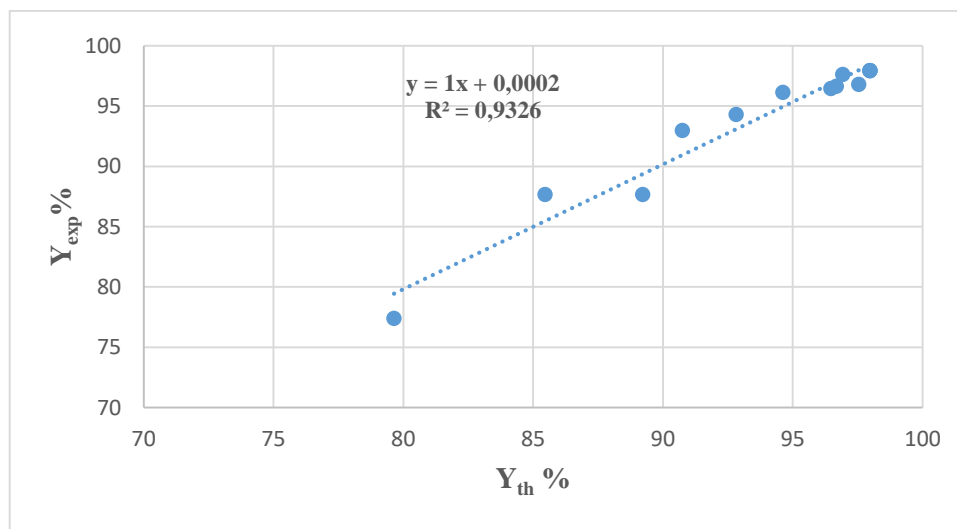


Figure 2.32. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour le mélange $R = 1$.

2.6.2. Extraction du mélange Rh-B et MG avec un rapport $R = 0,5$

De la même manière que le mélange 1, on prépare la phase externe (le rapport volumique entre MG et Rh-B égal à 0,5) et on commence les extractions selon la même matrice du tableau 2.17

2.6.2.1. Résultats et discussion

Analyse de variance ANOVA

L'analyse de la variance permet de comparer les variances des valeurs déterminées par le modèle et les résidus, ce qui permet un examen absolu de l'impact des composants sur les variations d'une réponse particulière [21]. Les facteurs les plus importants peuvent être déterminés en utilisant un paramètre statistique qui est la valeur P (tableau 2.20).

D'après les résultats du tableau 2.20, on constate qu'on a une bonne régression du modèle. Les termes significatifs sur l'élimination du mélange 2 sont : le span80 ($P = 0,004$), le Span80² ($P = 0,005$), l'interaction Span80×[H₂SO₄]_{int.} ($P = 0,056$), l'interaction Span80×Diluant ($P = 0,026$), la phase interne [H₂SO₄]_{int.} ($P = 0,142$) et le type de diluant ($P = 0,150$). Le risque du traitement statistique est de 85%.

Tableau 2.20. Coefficients du modèle en valeurs codées du mélange MG-Rh-B : R = 0,5.

Terme	Coef	SE Coef	Valeur de T	Valeur de p
Constante	98,220	0,211	464,98	0,000
Span80	0,668	0,129	5,16	0,004
Diluant	0,220	0,129	1,70	0,150
[H₂SO₄]_{int.}	0,225	0,129	1,74	0,142
Span80×Span80	-0,909	0,190	-4,77	0,005
Diluant × Diluant	0,126	0,190	0,66	0,537
[H ₂ SO ₄] _{int.} ×[H ₂ SO ₄] _{int.}	0,056	0,190	0,30	0,780
Span80×Diluant	0,573	0,183	3,13	0,026
Span80×[H₂SO₄]_{int.}	-0,452	0,183	-2,47	0,056
Diluant×[H ₂ SO ₄] _{int.}	-0,052	0,183	-0,29	0,786

Effets principaux des facteurs étudiés

D'après la figure 2.33, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de l'acidité de phase interne, Donc, le meilleur rendement est obtenu à 0,3M avec la valeur 98,11%. Lorsque la concentration est passée de 0,05 à 0,3M, le pourcentage d'extraction de la membrane a diminué. Une concentration de 0,05M conduit à un pourcentage d'élimination faible car la différence de force ionique entre les phases interne et externe n'est pas suffisante pour conduire à une extraction élevée. La concentration de la phase interne 0,3M donnant la rupture la plus faible. Au-delà de cette concentration, la stabilité de l'émulsion a

légèrement diminué [40]. On remarque aussi que la présence de diluant Xylène donne un bon rendement d'extraction du mélange 2 ($R = 0,5$) avec une réponse 98,13%. Par contre, dans le cas des diluants cyclohexane et toluène qui présentent des effets négatifs sur le rendement d'extraction du mélange 2 ($R = 0,5$) avec les rendements 97,70% et 97,73% respectivement. Lorsque la concentration du tensioactif est comprise entre 4 % et 5% en masse, on a un effet positif sur le rendement d'extraction du mélange de colorants. Par contre, lorsque la concentration est comprise entre 5% et 6% en masse, on a un effet négatif sur le rendement d'extraction du mélange 2. Ce qui nous amène à dire que le pourcentage 5% en masse de span80 donne le meilleur rendement d'extraction du mélange de colorants avec une valeur de 98,32%.

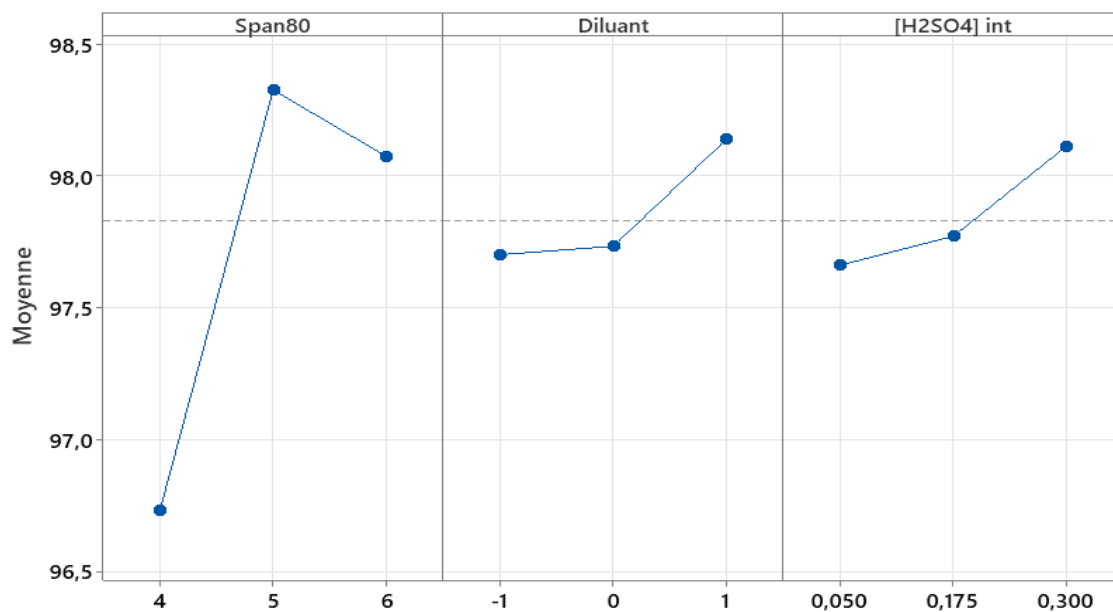


Figure 2.33. Effet principal des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange 2.

Modèle mathématique

Le modèle mathématique du rendement d'extraction de mélange 2 en unité codée (équation 2.17) et en unité non codée (équation 2.18) sont le suivant :

$$Y\% = 98,22 + 0,66 \times Span80 + 0,22 \times Diluant + 0,22 \times [H_2SO_4]_{int.} - 0,90 \times Span80^2 + 0,12 \times Diluant^2 + 0,05 \times [H_2SO_4]_{int.}^2 + 0,57 \times Span80 \times Diluant - 0,45 \times Span80 \times [H_2SO_4]_{int.} - 0,05 \times Diluant \times [H_2SO_4]_{int.} \quad (2.17)$$

$$Y\% = 68,79 + 10,39 \times Span80 - 2,56 \times Diluant + 18,64 \times [H_2SO_4]_{int.} - 0,90 \times Span80^2 + 0,12 \times Diluant^2 + 3,6 \times [H_2SO_4]_{int.}^2 + 0,57 \times Span80 \times Diluant - 3,62 \times Span80 \times [H_2SO_4]_{int.} - 0,42 \times Diluant \times [H_2SO_4]_{int.} \quad (2.18)$$

➤ **RSM**

D'après le diagramme du contour du rendement d'extraction de mélange de colorants (MG et Rh-B avec $R = 0,5$) en fonction de Span80-diluant à un niveau minimum de la phase interne. On constate que lorsque la concentration de la phase externe est de 0,05M, le meilleur rendement (Y) d'extraction de mélange 2 est situé dans la zone bleu (99 %), entre l'intervalle 5,5-6 % du tensioactif et en présence du xylène (figure 2.34).

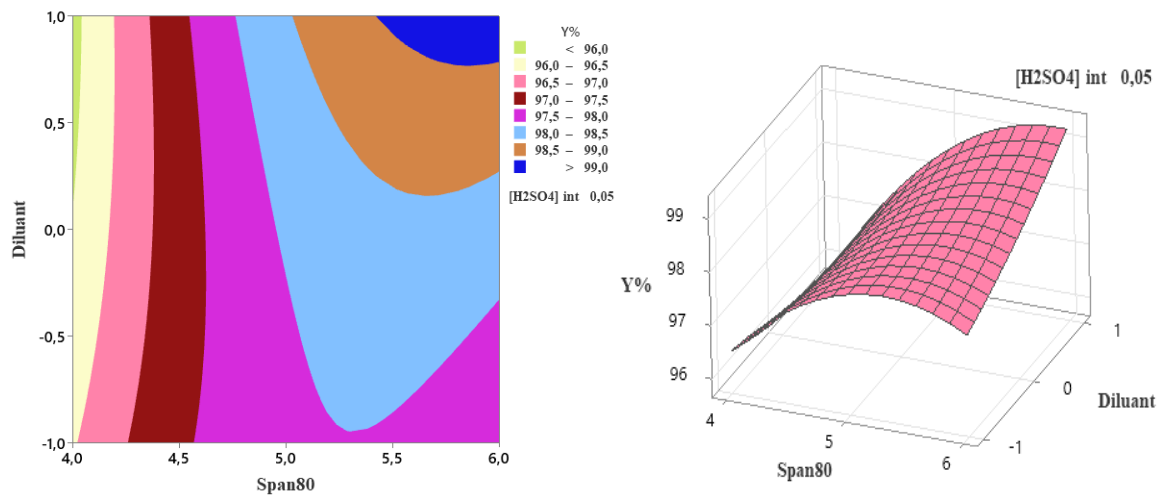


Figure 2.34. Graphique du contour et surface de réponse du rendement $Y(R = 0,5)\%$ en fonction de Span80-diluant à 0,05M de la phase interne.

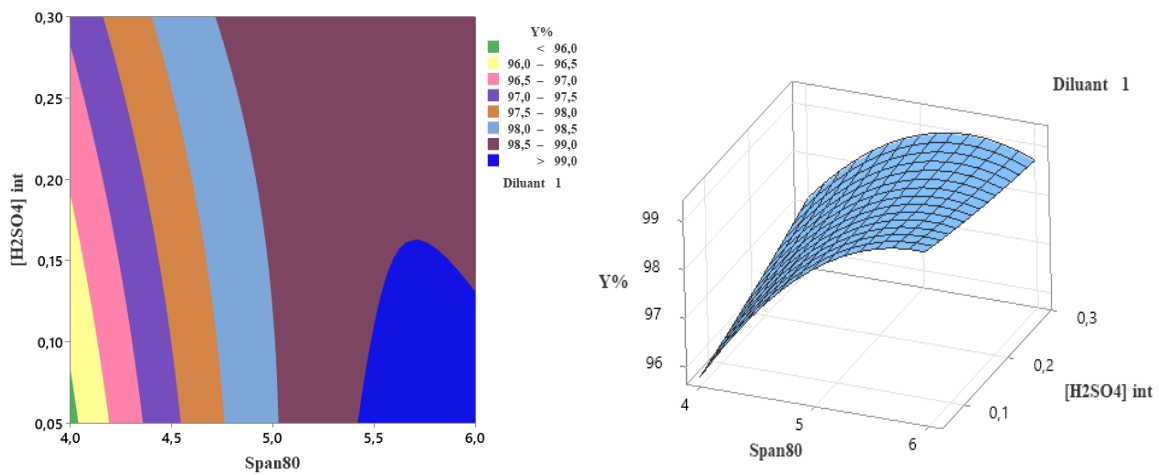


Figure 2.35. Graphique du contour et surface de réponse du rendement $Y(R = 0,5)\%$ en fonction de Span80-[H₂SO₄]_{int}. en présence de l'xylène.

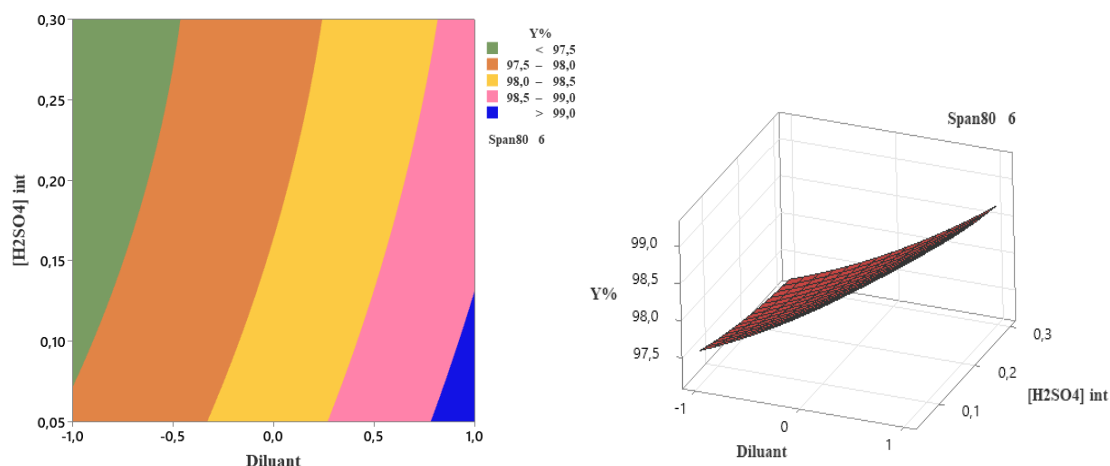


Figure 2.36. Graphique du contour et surface de réponse du rendement $Y(R = 0,5)\%$ en fonction de diluant- $[H_2SO_4]_{int}$ à 6% en Span80.

D'après le diagramme du contour du rendement Y du mélange 2 ($R = 0,5$) en fonction de Span80-la phase interne en présence de l'xylène comme diluant (figure 2.35). On remarque qu'avec l'xylène, le rendement d'extraction du mélange de colorants augmente à 99%. La zone de bons rendements est située à l'intervalle 5,5-6% de span80 et entre 0,05 et 0,15M de H_2SO_4 . D'après le diagramme du contour du Y (mélange 2)% en fonction de diluant-la phase interne à 6% en Span80 (figure 2.36), on note que l'élimination totale de mélange de colorants ($R = 0,5$) est atteinte à différents pourcentages massiques en span80. On remarque qu'à 6% en span80 les bons rendements sont obtenus avec la présence de l'xylène et entre 0,05 et 0,14 M de phase interne [12].

Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de mélange $R = 0,5$

Il est extrêmement coûteux d'obtenir un rendement supérieur à 99%, en particulier lorsque l'on utilise des mélanges de colorants puissants et persistants tels que le Rh-B et le MG. L'objectif est de maximiser le rendement d'extraction du mélange 2.

Les résultats de l'optimisation (voir la figure 2.38) donnent une concentration de l'acide sulfurique utilisé comme phase interne de 0,05M, un pourcentage de tensioactif span80 = 5,93% en masse avec la présence de xylène comme diluant avec un rendement théorique de **99,32%** et expérimental de **99,94 %** (voir le tableau 2.21).

Tableau 2.21. Conditions optimales pour le mélange 2.

Paramètres	Span80 (%m)	Diluant	$[H_2SO_4]_{int}$	Y mélange 1%	Désirabilité
Optimum	5,93	Xylène	0,05	99,23	1

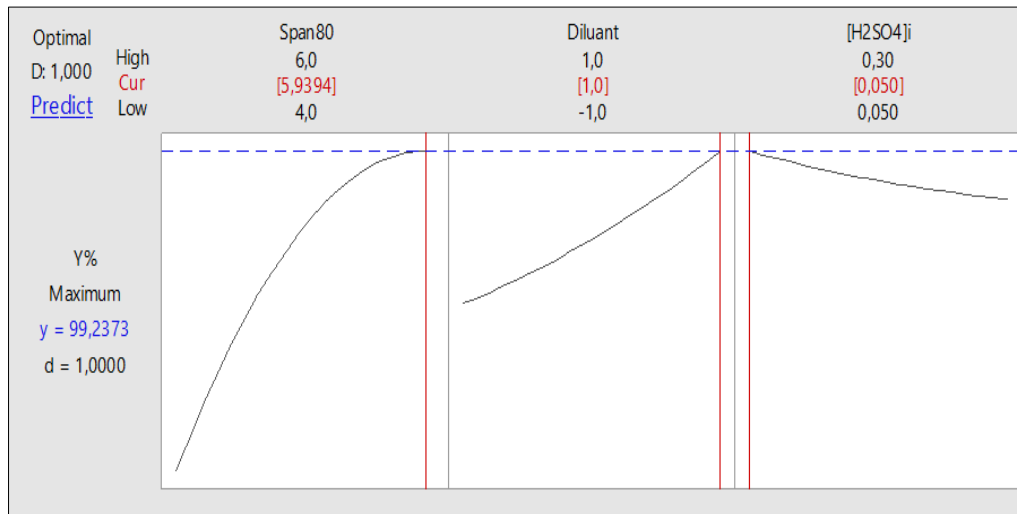


Figure 2.37. Diagramme d'optimisation pour l'élimination de mélange Rh-B-MG à $R = 0,5$. La figure 2.38 montre la solution claire et limpide obtenue après traitement dans des conditions optimales. En ce qui concerne la solution du mélange de colorants, qui se trouvait initialement dans la phase extérieure, elle a presque entièrement pénétré dans la membrane liquide qui avait été émulsionnée.

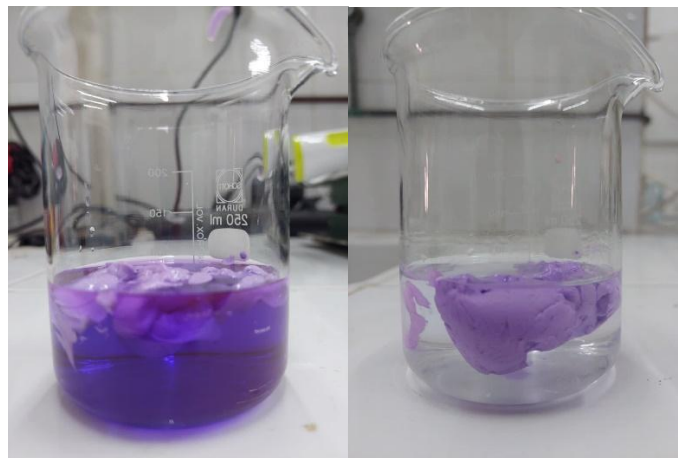


Figure 2.38. Photographie d'une solution du mélange Rh-B-MG à $R = 0,5$ avant et après traitement.

Rendement théorique et expérimentale pour l'élimination de mélange $R = 0,5$

Les rendements expérimental et théorique sont représentés dans la figure 2.39 avec une bonne valeur R^2 de 0,9354, il est évident que les rendements théoriques et expérimentaux pour l'extraction du mélange 2 se situent sur la ligne de régression.

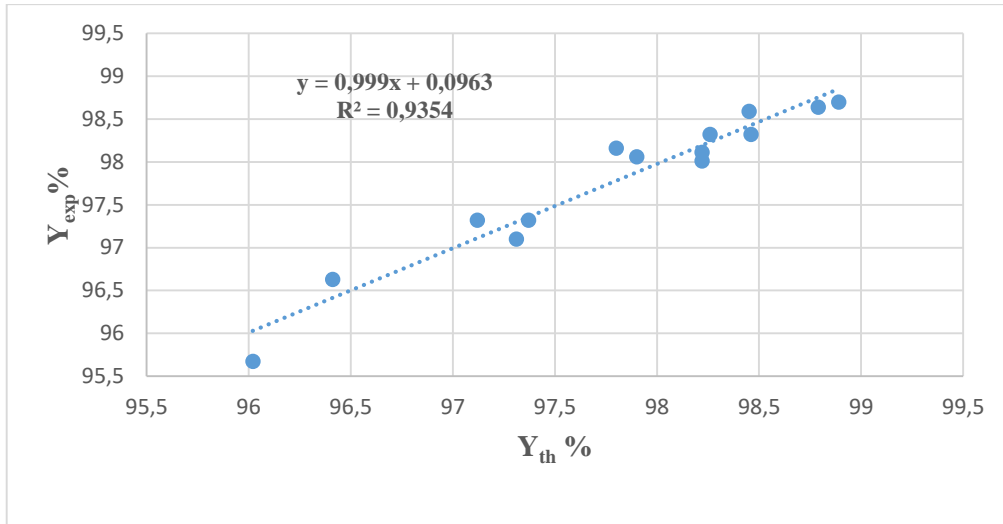
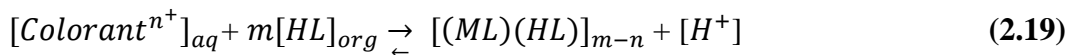


Figure 2.39. Représentation graphique du Y_{th} . en fonction du Y_{exp} . pour le mélange 2.

2.6.3. Mécanisme de transport

2.6.3.1. Mécanisme de transport de type II

Le processus de transport des ions de colorant par l'extractant travers le MLE est décrit dans la figure 2.40. Le mécanisme d'un complexe d'extractant et de colorant peut être déterminé à l'aide de l'équation suivante.



Où :

$[Colorant^{n+}]_{aq}$: La concentration des ions de colorant dans la phase aqueuse.

$[HL]_{org}$: La concentration du l'extractant dans la phase organique.

$[(ML)(HL)]_{m-n}$: Le complexe colorant-extractant.

n : valence de l'ion colorant et m : est le nombre de molécule du porteur engagée dans la réaction.

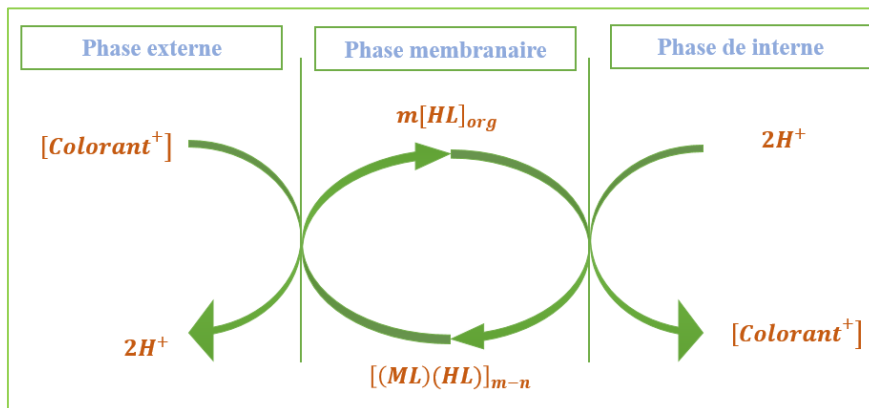
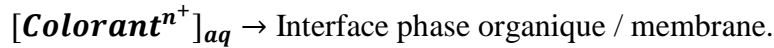


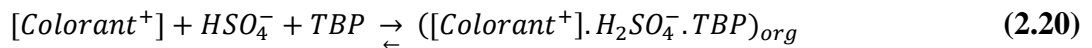
Figure 2.40. Mécanisme de transport des ions de colorant à travers le MLE avec extractant.

Après une série de processus séquentiels, le colorant cationique [**Colorant**ⁿ⁺] est transporté à travers une membrane liquide émulsifiée (MLE) en utilisant **H₂SO₄** comme phase interne et **TBP** (tributylphosphate) comme agent d'extraction. Tout d'abord, sous l'influence du gradient de concentration, le colorant cationique se dissout dans la phase aqueuse externe et diffuse vers la membrane.

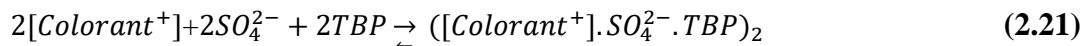


En présence d'ions sulfate provenant de l'acide sulfurique, il se complexe avec le TBP dans la phase organique une fois qu'il atteint l'interface, créant des complexes des ([Colorant]⁺ - HSO₄⁻ - TBP) ou ([Colorant]⁺ - SO₄²⁻ - TBP)₂, le choix du complexe dépend du pH de la phase externe et de la concentration en SO₄²⁻. Les réactions de Complexation possibles :

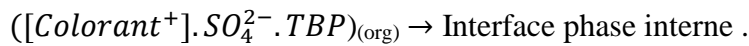
Formation d'un complexe simple avec l'ion hydrogènesulfate



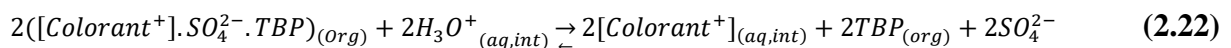
Formation d'un complexe avec l'ion sulfate SO₄²⁻, stabilisé par TBP



La solubilisation du colorant dans le TBP permet ensuite à ce complexe lipophile de migrer dans la phase organique sous l'influence du gradient chimique.



Le colorant [**Colorant**⁺] est libéré dans la phase aqueuse interne par échange d'ions avec H₃O⁺ lorsqu'il atteint l'interface avec la phase interne acide (H₂SO₄). Cela déstabilise le complexe et propulse le processus vers la dissociation du colorant dans la phase interne. Cette libération est favorisée par la forte acidité de la phase interne et la concentration en ions H⁺. Le mécanisme de libération est indiqué dans la réaction 2.22 :



2.6.3.2. Mécanisme de transport de type I

Le transport du colorant cationique [**Colorant**⁺] à travers MLE sans extractant avec l'acide sulfurique (H₂SO₄) en phase interne implique plusieurs étapes chimiques.

Le colorant se décompose en cations dans la phase aqueuse, qui interagissent avec les ions H⁺ de l'acide sulfurique pour créer des complexes, qui modifient sa solubilité.

Ces complexes, ainsi que les cations, diffusent à travers la membrane liquide émulsionnée, influencés par les conditions de partition entre les phases aqueuse et organique.

En raison de sa nature réversible (le transport), le colorant peut retourner dans la phase aqueuse si le pH ou la concentration en acide sont modifiés. Ce processus est donc une combinaison de diffusion, de réaction chimique et de partition entre les phases.

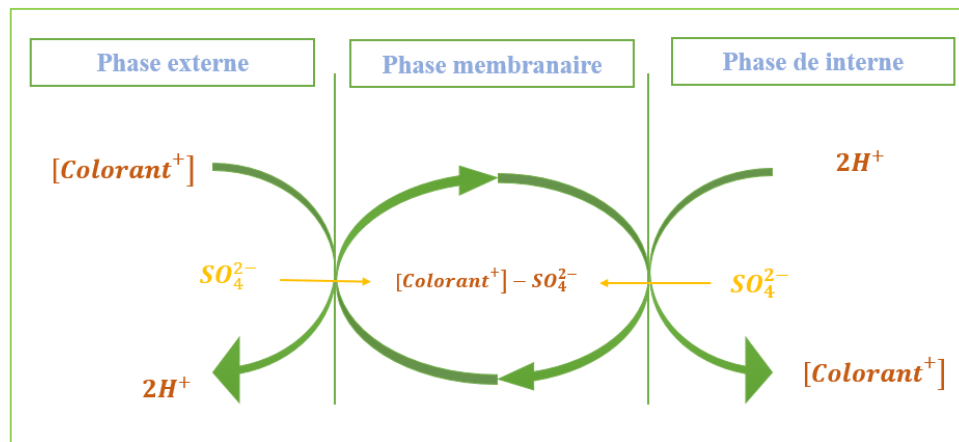


Figure 2.41. Mécanisme de transport des ions de colorant à travers le MLE sans extractant.

Les deux types de mécanismes sont optimisés par la présence d'un tensioactif (**Span 80**) pour stabiliser l'émulsion et améliorer le transport.

2.6. CONCLUSION

L'élimination des polluants en solution aqueuse par membrane liquide émulsionnée a été étudiée.

- Dans la première étape nous avons étudié l'effet des diluants sur l'extraction de colorant cationique la Rhodamine B. On a choisi deux membranes pour l'élimination de ce polluant. La première membrane est constituée d'un tensioactif (span80), d'un diluant (chloroforme), d'un extractant (TBP) et d'une phase interne (H_2SO_4). Le tout est versé dans une phase aqueuse externe colorée de 10ppm du Rh-B. Pour la deuxième membrane, on changé que le diluant (dichlorométhane). On a appliqué le plan de criblage (plackett-Burman) dans le but de choisir les paramètres les plus importants.

Il a été montré que le pourcentage massique en Span80, le rapport volumique V_{ext}/V_{em} et le pH étaient les paramètres les plus importants sur l'extraction du colorant cationique Rh-B. Après nous avons appliqué le plan Box- Behnken pour déterminer les meilleures conditions opératoires donnant le meilleur rendement de l'extraction du colorant Rh-B.

Les résultats de l'optimisation pour la première membrane (cas chloroforme) sont :

- Le pourcentage massique du span80 est de 1,10%.
- Le pH initial est de 8,18.

- Le rapport volumique V_{ext}/V_{em} est de 3,36.

Avec les rendements théorique et expérimental de **99,99%** et **99,91%** respectivement.

Les résultats de l'optimisation pour la deuxième membrane (cas dichlorométhane) sont :

- Le pourcentage massique du span80 est de 1,54%.
- Le pH initial est de 8,92.
- Le rapport volumique V_{ext}/V_{em} est de 3,36.

Avec les rendements théorique et expérimental de **99,65%** et **99,61%** respectivement.

- La deuxième partie de ce chapitre est consacrés à l'étude d'effets de la présence et l'absence de TBP sur l'extraction du Rh-B en utilisant le chloroforme comme diluant.

Après l'optimisation de l'extraction de Rh-B en absence de l'extractant, on a trouvé les meilleures conditions optimales, qui sont : Le pourcentage massique du span80 est de 3% m, le pH initial est de 8 et le rapport volumique V_{ext}/V_{em} est de 3, qui correspondant à une désirabilité de 1 avec un rendement d'extraction théorique de **98,11%** et confirmé à une valeur de **98,01%**.

- Dans la troisième partie de ce chapitre nous avons étudié l'effet de la présence et l'absence de TBP (extractant) sur l'extraction de la malachite green. On a choisi deux membranes pour l'élimination de ce polluant MG :

La première membrane est constituée de : tensioactif Span80, extractant TBP, toluène et une phase interne $[H_2SO_4]_{int.}$. Pour la deuxième membrane, on n'a éliminé que l'extractant TBP, le tout est versé dans une phase aqueuse externe colorée par 10ppm de MG.

Pour la première membrane nous avons sélectionné trois variables tels que : le pourcentage massique en de TBP, le pourcentage massique en span80 et la concentration de la phase interne $[H_2SO_4]_{int.}$. Les autres paramètres opératoires fixés sont : le temps d'émulsion = 3min, le temps d'extraction = 15min, le rapport O/A = 2, le rapport $V_{ext}/V_{em} = 5$, la vitesse d'agitation = 250tr/min, la température = 20°C et le Toluène (diluent).

Après l'optimisation de l'extraction de MG, on a trouvé les meilleures conditions optimales, qui sont : $[H_2SO_4]_{int.}$ est de 0,5M, TBP = 8,38% m et span80 = 6,46% m, qui correspondant à une désirabilité de 0,94 avec un rendement d'extraction théorique de **99,32%** et confirmé à une valeur de **98,00%**.

La deuxième membrane est constituée de : tensioactif Span80, toluène et une phase interne $[H_2SO_4]_{int.}$. Les paramètres examinés selon le plan de Box-Behnken sont : la concentration de la phase interne H_2SO_4 (0,1-0,5M), le pourcentage massique du Span80 (4-8% m) et le rapport V_{ext}/V_{em} (3-7). Après l'optimisation de l'extraction de MG en absence de l'extractant TBP, on a trouvé les meilleures conditions optimales, qui sont : $[H_2SO_4]_{int.}$ est de 0,23 M, span80 =

6,14%*m*, et de rapport volumique $V_{\text{ext}}/V_{\text{em}} = 3,92$, qui correspondent à une désirabilité de 1 avec un rendement d'extraction théorique **97,83%** et expérimentale est **97,62%** .

D'après ces résultats nous avons éliminée l'utilisation de l'extractant du TBP dans la préparation des membranes liquide émulsionnée pour des raisons environnementales.

➤ L'élimination du mélange de colorants (MG et Rh-B) par la membrane liquide émulsionnée, en variant de rapport de ce mélange ($R = 1$ et $R = 0,5$) sera examinée dans la quatrième étape de ce chapitre. Le plan de Box-Behnken sera utilisé pour optimiser le rendement d'extraction. Les résultats de l'optimisation pour le premier mélange $R=1$ sont :

- Le pourcentage massique du span80 est de 5,90%;
- La concentration de la phase interne est de 0,22M, en présence de xylène comme diluant.

Avec les rendements théorique et expérimental de **99,66%** et **98,81%** respectivement.

Les résultats de l'optimisation pour le deuxième mélange $R = 0,5$ sont :

- Une concentration de la phase interne de 0,05M.
- Un pourcentage de span80 = 5,93% avec la présence de xylène comme diluant.

Avec un rendement théorique de **99,32%** et un rendement expérimental de **99,94%**.

Partie expérimentale

Chapitre 3

*Extraction des polluants par
membrane liquide
émulsionnée verte*

CHAPITRE 3 : EXTRACTION DE POLLUANTS PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE VERTE

3.1. INTRODUCTION

La majorité des solvants utilisés dans le processus d'extraction sont des solvants organiques volatils, notamment l'heptane [1], la paraffine [2],[3], le benzène et l'hexane [4-5], qui sont toxiques, inflammables, non biodégradables, coûteux et ont une disponibilité limitée [6]. Ces solvants ne sont pas respectueux de l'environnement et ne se décomposent pas correctement, même s'ils permettent d'extraire un pourcentage important de colorants [7]. Par conséquent, afin d'éviter les risques environnementaux et toute pollution secondaire des eaux traitées. Il est impératif de concevoir des solutions respectueuses de l'environnement.

Afin d'éliminer les solvants, un nouveau procédé avancé et innovant a été décrit dans la formation de membranes liquides en émulsion (MLE). Ce procédé utilise des huiles végétales dans la phase membranaire pour l'élimination des solutés [8]. Ces huiles végétales (telles que l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile d'olive, l'huile de son de riz, etc.) servent de solvants organiques dans le procédé MLE et contribuent à sa rentabilité accrue et à son respect de l'environnement par rapport à d'autres solvants organiques [9].

En raison de ces qualités, ils sont introduits par les chercheurs comme un substitut aux solvants organiques volatils connus sous le nom de 'solvants verts' [10-13]. Green-MLE est une technologie récemment introduite qui attire continuellement les chercheurs et la communauté scientifique pour démontrer leurs compétences dans le domaine de la technologie de séparation. Dans certains procédés à membrane liquide. Un agent porteur est utilisé pour faciliter le transfert des espèces cibles, ce qui augmente le coût de l'opération [2]. À cet égard, le but de ce chapitre est de traiter l'eau colorée par un mélange de colorants à différents rapport volumique de polluants (V_{MG}/V_{Rh-B}) avec de l'huile de soja en l'absence d'extractant.

Le concept d'expérimentation a été utilisé pour étudier de manière approfondie les conditions du processus afin d'améliorer les performances en matière d'élimination des mélanges de colorants. Ainsi que des coûts réduits et un temps de traitement plus court, la conception d'expériences a été utilisée et l'adéquation du modèle obtenu a également été examinée. À cette fin, la conception de Box-Behnken a été appliquée pour la détermination les valeurs optimales, qui donnent les meilleurs rendements d'extraction des mélanges des colorants cationiques MG et Rh-B à différents rapport volumique du polluant (V_{MG}/V_{Rh-B} : 0,5 et 1).

3.2. EXTRACTION DE MELANGE MG-Rh-B PAR GELM

3.2.1. Extraction du mélange MG-Rh-B par GELM avec un rapport R = 1

En utilisant la technique GELM, le concept Box-Behnken a été appliquée pour maximiser les paramètres sélectionnés et obtenir le plus grand pourcentage d'extraction du mélange de colorants (MG et Rh-B). En réduisant le nombre d'expériences et en offrant le moins d'erreurs possibles. La méthodologie de la surface de réponse (RSM) est une stratégie statistique qui convient à l'étude d'une variété de facteurs et de leurs interactions [14].

Il a été montré que le pourcentage massique en Span80, le rapport volumique V_{ext}/V_{em} et la phase interne $[H_2SO_4]_{int.}$ étaient les paramètres les plus importants sur l'extraction de mélange MG-Rh-B (voir le tableau 3.1), en fixant les autres paramètres opératoires ($t_{ext} = 1h$, $t_{em} = 30s$, $v = 250tr/min$, diluant : huile de soja, $O/A = 0,5$, $[Rh-B]_0 = 10ppm$, $[MG]_0 = 10ppm$, $T = 20^\circ C$, et le rapport $[MG]_0/[Rh-B]_0 = 1$). L'extraction de polluants par membrane verte a été précédée de la même manière que la membrane liquide émulsionnée et par le même montage expérimental.

Propriétés d'huile de Soja

Tableau 3.1. Propriétés physico-chimiques de l'huile de soja.

<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
Viscosité cématique	32,09 cst
Densité	0,868
Indice d'acidité	1,98
pH	6,5
Débris de fer	0
Teneur en eau	trace
Sédiments	0
Indice de refraction	1,5891

Tableau 3.2. Facteurs et domaine d'étude pour l'extraction du mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.

Facteurs	Unités	Niveaux		
		Bas (-1)	Moyen (0)	Haut(+1)
$[H_2SO_4]_{int.}$	M	0,05	0,275	0,5
V_{ext}/V_{em}	-	5	7,5	10
Span80	%m	6	8	10

Le tableau 3.2 donne la matrice expérimentale des différents essais d'extractions de mélange du MG-Rh-B à un rapport R = 1 par membrane verte GELM.

3.2.1.1. Résultats et discussion

Diagramme de Pareto pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM

Le diagramme de Pareto généré par le logiciel Minitab, comme le montre la figure 3.1, a été un outil utile pour déterminer les éléments ayant le plus d'impact sur l'extraction de mélange MG-Rh-B de la phase externe.

La figure 3.1 montre que cinq termes sont importants tels que : l'interaction entre le tensioactif et la phase interne ($\text{span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$), le span80, le tensioactif au carrée (span80^2), la phase interne $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$, le rapport volumique $V_{\text{ext}}/V_{\text{em}}$, et les autres facteurs sont les moins importants.

Tableau 3.3. Matrice d'expérience pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.

<i>Essais</i>	<i>Span80</i>	<i>$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$</i>	<i>$V_{\text{ext}}/V_{\text{em}}$</i>	<i>$Y_{\text{exp}}\%$</i>	<i>$Y_{\text{the}}\%$</i>
1	8	0,275	7,5	96,54	96,60
2	8	0,500	10,0	96,04	96,83
3	6	0,050	7,5	97,37	99,03
4	8	0,050	5,0	97,04	96,25
5	8	0,275	7,5	96,71	96,60
6	6	0,275	5,0	97,70	96,83
7	8	0,050	10,0	90,90	89,45
8	10	0,275	5,0	90,07	90,28
9	6	0,275	10,0	94,22	94,01
10	8	0,500	5,0	97,20	98,66
11	10	0,050	7,5	75,14	75,72
12	10	0,500	7,5	97,54	95,88
13	8	0,275	7,5	96,54	96,60
14	6	0,500	7,5	89,24	88,66
15	10	0,275	10,0	83,60	84,47

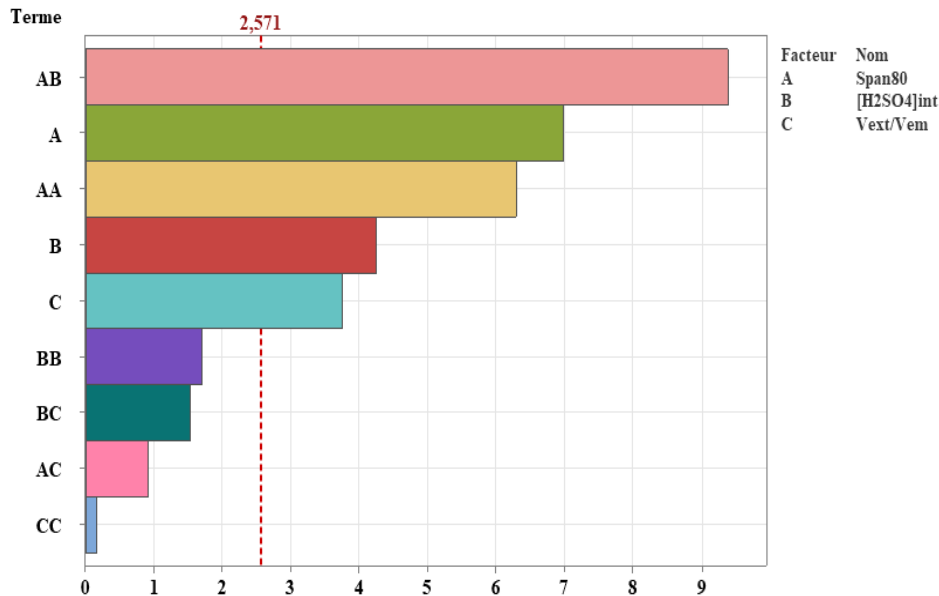


Figure 3.1. Diagramme de Pareto pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.

Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM

D'après la figure 3.2, on remarque que l'élimination du mélange de colorants MG-Rh-B par membrane verte (GELM) augmente de pourcentage massique en span80 de 6-8% [15-16]. Cette augmentation est de **94,63%** à **95,85%**. Puis, on observe une diminution du rendement d'extraction du mélange de colorants (MG-Rh-B). Cette diminution est de **95,85** jusqu'à **86,58%**.

De faibles concentrations de Span 80 diminuent la quantité d'extraction. En effet, l'émulsion se divise facilement à de faibles concentrations de Span 80 car il n'y a pas assez d'émulsion pour envelopper complètement la phase interne [17]. En conséquence, l'augmentation de la concentration de Span 80 a un effet bénéfique jusqu'à 8 m%. Cependant, l'émulsion E/H devient plus visqueuse, ce qui réduit le taux de transfert de masse [11, 18].

On observe un effet positif de la phase interne sur le rendement d'extraction du mélange de colorants par membrane verte GELM. Le rendement prend la valeur maximale (**95,01%**) à 0,5M de [H₂SO₄]_{int} [19-20].

Avec le rapport volumique $V_{ext}/V_{em} = 5$, on remarque un rendement maximum **95,50%** d'extraction de mélange. Après cette valeur, on constate une diminution du rendement d'élimination du mélange MG-Rh-B jusqu'à **91,19%** [4, 13, 15-16].

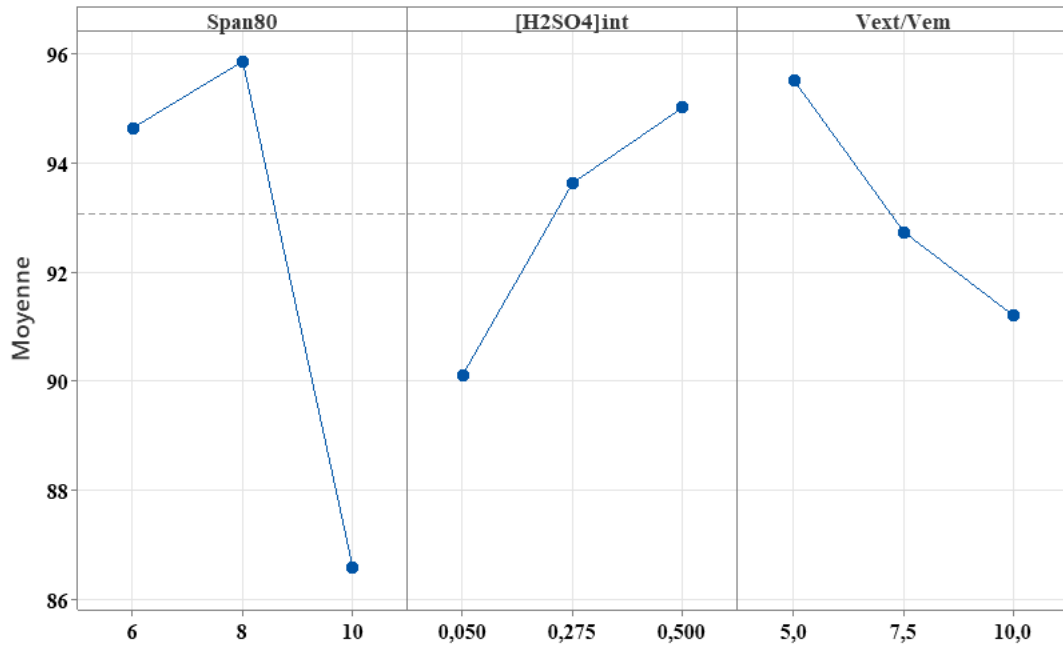


Figure 3.2. Effet principaux des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.

Interaction entre les facteurs pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM

L'effet d'interaction à trois facteurs du span80, de la phase interne et V_{ext}/V_{em} sur le rendement d'extraction du mélange R = 1 est représenté dans la figure 3.3. Il est évident qu'il existe des interactions fortes entre :

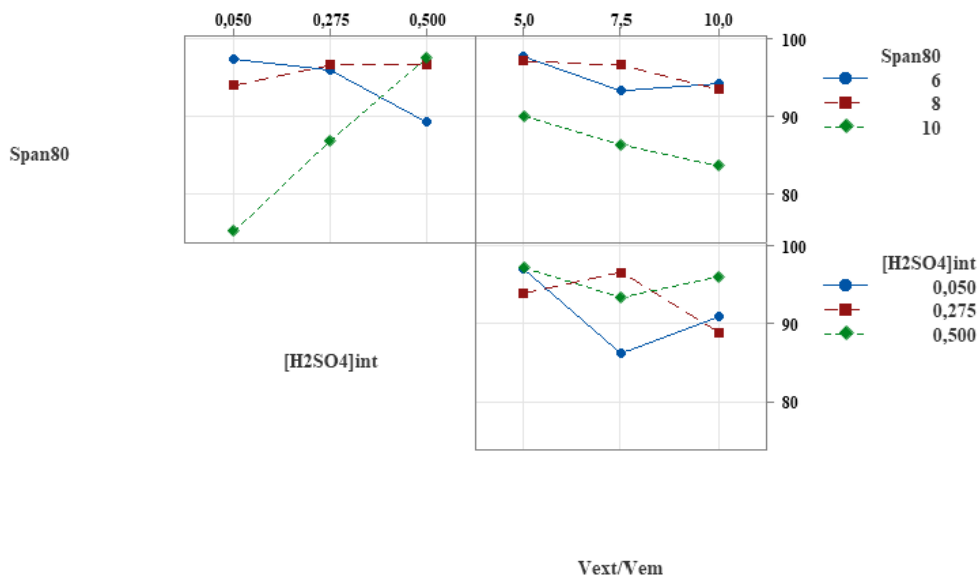


Figure 3.3. Effets d'interactions du rendement en fonction des facteurs étudiés pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM.

Span80-[H₂SO₄]_{int.} : On observe deux interactions :

- Au milieu du domaine de la phase interne et entre 6% et 8% en masse.
- Entre 8% et 10% en masse et dans l'intervalle 0,275-0,5M.

[H₂SO₄]_{int.}-V_{ext}/V_{em} : On remarque quatre interactions. Une interaction au niveau minimum du rapport volumique entre 0,05-0,275M. La deuxième interaction est dans l'intervalle de 7,5 entre 0,275 et 0,5M pour la phase interne. La troisième interaction est dans l'intervalle de 7,5-10 entre 0,275 et 0,5M pour la phase interne. La dernière interaction est au niveau maximum pour le rapport volumique entre 0,05M et 0,275M pour l'acide.

Modèle mathématique pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM

L'équation 3.1 représente la régression de la réponse Y en unité codée selon tous les termes, tandis que l'équation 3.2 fournit la régression en unité non codée.

$$\begin{aligned}
 Y\% = & 96,60 - 4,02 \times \text{Span80} + 2,44 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 2,15 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 5,33 \times \text{Span80}^2 - \\
 & 1,43 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}^2 + 0,13 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 + 7,63 \times (\text{Span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}) - 0,74 \times \\
 & \left(\text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right) + 1,24 \times ([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}) \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y\% = & 62,8 + 15,79 \times \text{Span80} - 125,8 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} - 0,61 \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}} - 1,33 \times \text{Span80}^2 - \\
 & 28,4 \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}^2 + 0,02 \times \left(\frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right)^2 + 16,96 \times (\text{Span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}) - 0,14 \times \\
 & \left(\text{Span80} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right) + 2,21 \times \left([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{em}}}\right) \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

ANOVA pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM

L'analyse de la variance (ANOVA) est utilisée pour examiner le modèle et la relation entre les valeurs des réponses et une ou plusieurs variables indépendantes [13]. L'efficacité des facteurs peut être confirmée par l'ANOVA. Pour décider d'accepter ou de rejeter les termes du modèle, la valeur de probabilité avec un niveau de confiance de 95 % a été utilisée.

D'après l'analyse statistique représenté par le tableau 3.4, on constate que les termes hautement significatifs sont : l'interaction *Span80*×*[H₂SO₄]_{int.}* (avec la valeur de *p* = 0,00), le *span80*² (avec la valeur de *p* = 0,001), le *span80*. (avec la valeur de *p* = 0,001). Par contre, les termes qui sont significatifs la phase interne *[H₂SO₄]_{int.}* (avec la valeur de *p* = 0,008) et le rapport volumique *V_{ext}/V_{em.}* (avec la valeur de *p* = 0,013).

Tableau 3.4. Effets et coefficients du rendement d'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM.

Terme	Coef	SE Coef	Valeur de T	Valeur de p
Constante	96,600	0,940	102,74	0,000
Span80	-4,024	0,576	-6,99	0,001
[H₂SO₄]_{int.}	2,447	0,576	4,25	0,008
V_{ext}/V_{em}	-2,157	0,576	-3,75	0,013
Span80×Span80	-5,337	0,847	-6,30	0,001
[H ₂ SO ₄] _{int.} ×[H ₂ SO ₄] _{int.}	-1,438	0,847	-1,70	0,151
V _{ext} /V _{em} ×V _{ext} /V _{em}	0,138	0,847	0,16	0,877
Span80×[H₂SO₄]_{int.}	7,632	0,814	9,37	0,000
Span80×V _{ext} /V _{em}	-0,747	0,814	-0,92	0,401
[H ₂ SO ₄] _{int.} ×V _{ext} /V _{em}	1,244	0,814	1,53	0,187

RSM pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM

Les figures 3.4 à 3.5 montrent les contours et les surfaces de réponse selon le plan de Box-Behnken pour l'extraction de mélange de MG et Rh-B à un rapport égal 1 à l'aide d'une membrane liquide émulsifiée verte GELM.

- ***A différent niveau de phase interne***

Pour différents niveaux de phase interne les surfaces de contour (présentées à gauche) et les surfaces de réponse (présentées à droite) sont illustrées sur la figure 3.4. Le meilleur rendement d'éliminations de mélange du vert de malachite et la rhodamine B à un rapport volumique de polluants R=1 par GELM (100%) est observés à 0,05M. La zone des meilleurs rendements d'élimination (bleu foncé) est située entre 6 à 7% en masse pour le tensioactif et de rapport volumique entre 5-6,5 [4] [13].

Pour le niveau moyen de phase interne ([H₂SO₄]_{int.} = 0,275M), la zone des bonnes réponses est représentée par le contour bleu foncé situé entre 6,5 à 7,5 m% de span80 et 5 à 7,5 de rapport V_{ext}/V_{em}.

Consternent le niveau 0,5M de phase interne, la zone des meilleurs rendements d'élimination (bleu foncé) est située entre 8 à 10 m% de tensioactif, et 5 à 8 de rapport V_{ext}/V_{em} [15-16], [21-23].

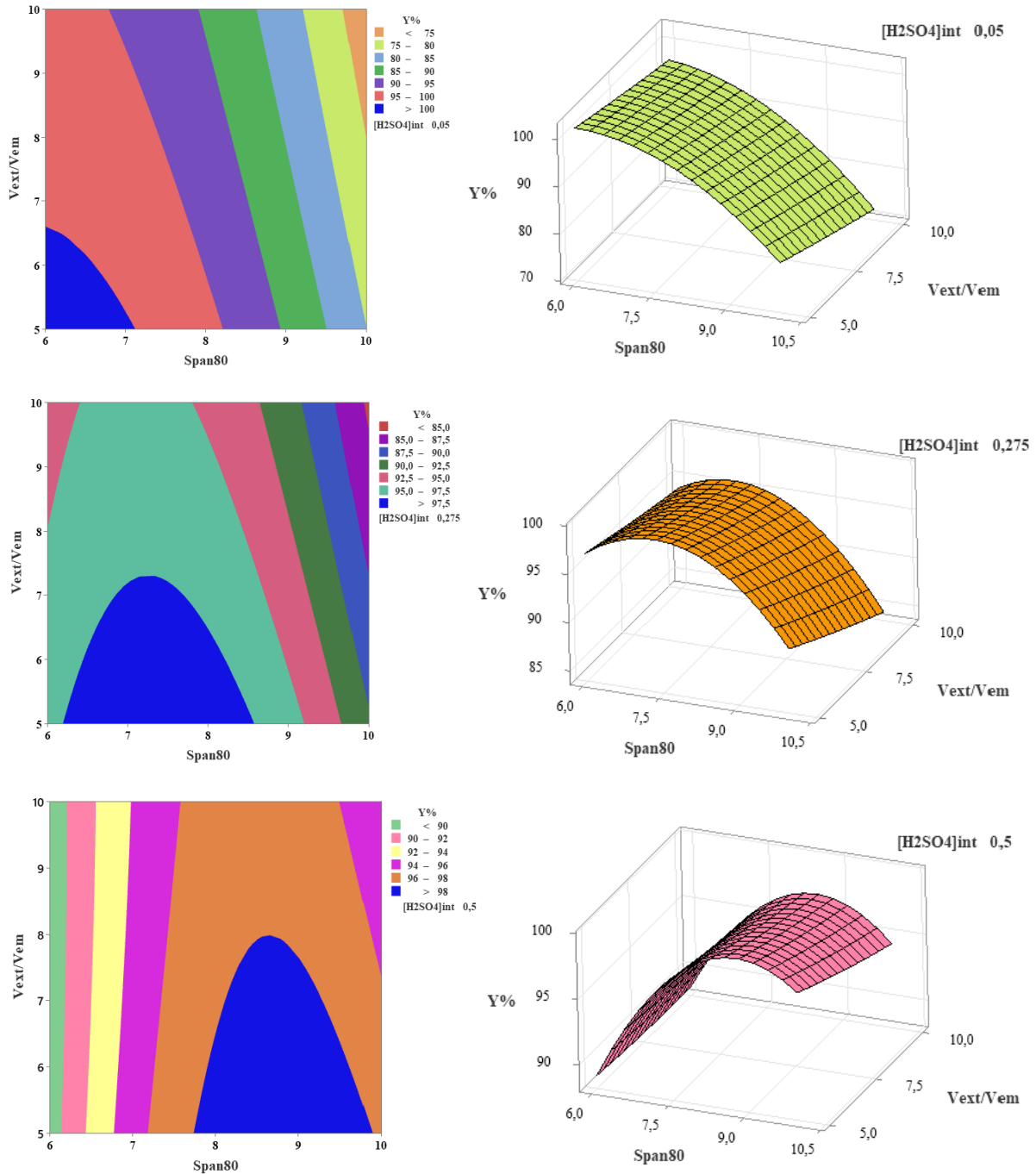


Figure 3.4. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de Span80- V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour $[H_2SO_4]_{int}$. pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.

- *A différent niveau de rapport volumique V_{ext}/V_{em}*

A un rapport $V_{ext}/V_{em} = 5$, on observe des rendements supérieurs à 99%. Ces rendements sont situés dans tous le domaine de la phase interne et entre 6 à 9 m% en masse de span80 [21] [13].

A une valeur moyenne de rapport ($V_{ext}/V_{em} = 7,5$), les rendements d'extraction de mélange MG et Rh-B sont diminuée à 95%. Ils sont situés presque dans tous le domaine de la phase interne et de tensioactif.

A une valeur maximale de V_{ext}/V_{em} , on remarque les bons rendements d'élimination sont situés presque dans tous le domaine de $[H_2SO_4]_{int.}$ et entre 6-9,5% en masse de span80[16, 21, 23].

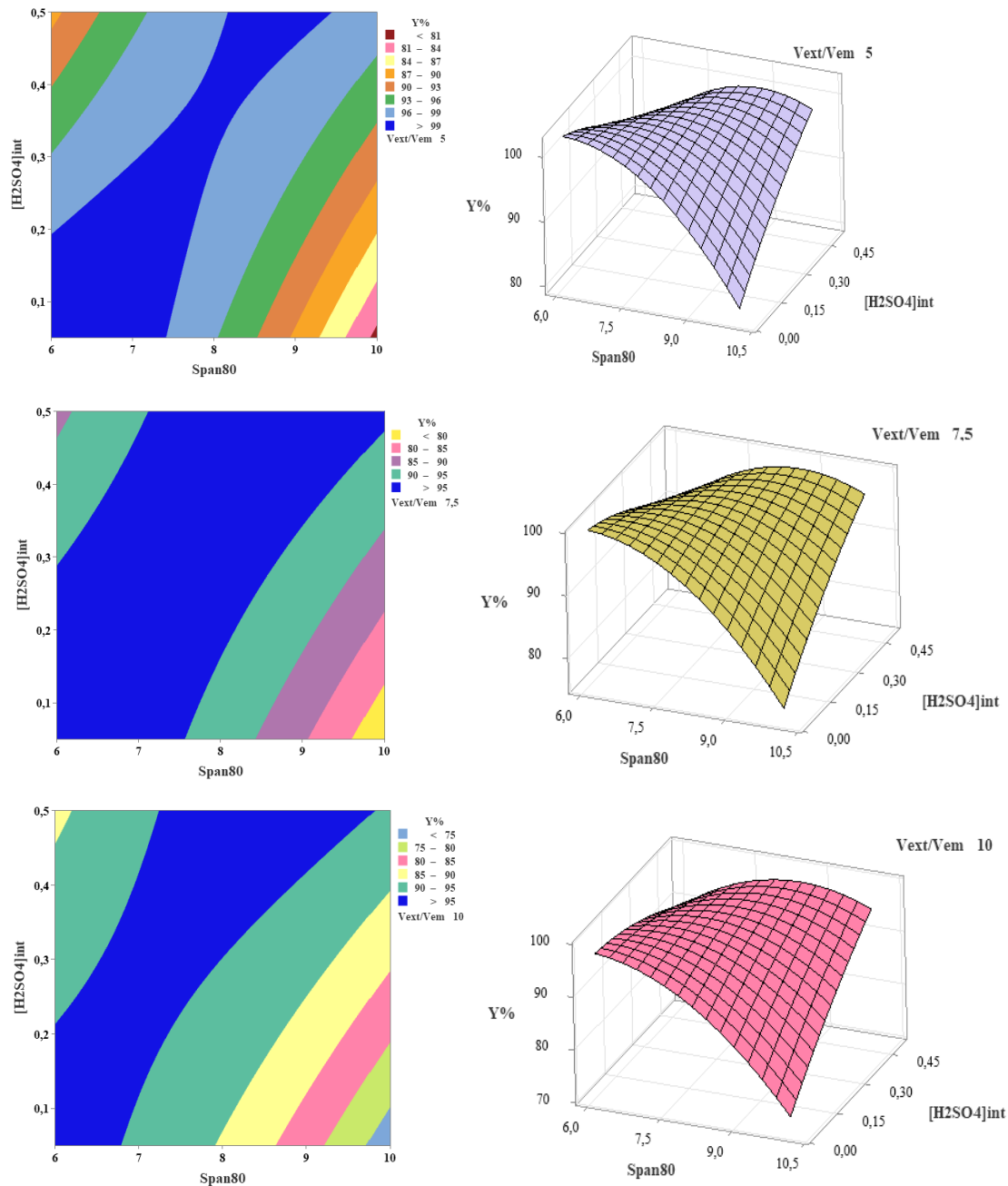


Figure 3.5. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de Span80- $[H_2SO_4]_{int.}$ à différents niveaux pour V_{ext}/V_{em} pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.

- *A différent niveau de tensioactif*

La figure 3.6 représente les surfaces de contours et de réponses de l'élimination de mélange MG-Rh-B (R=1) à différent pourcentage massique en tensioactif span80. On observe que les bonnes réponses sont obtenus à 6% massique en span80 [24-26] et qui est de l'ordre de 100% d'élimination de MG et Rh-B à un rapport R=1.

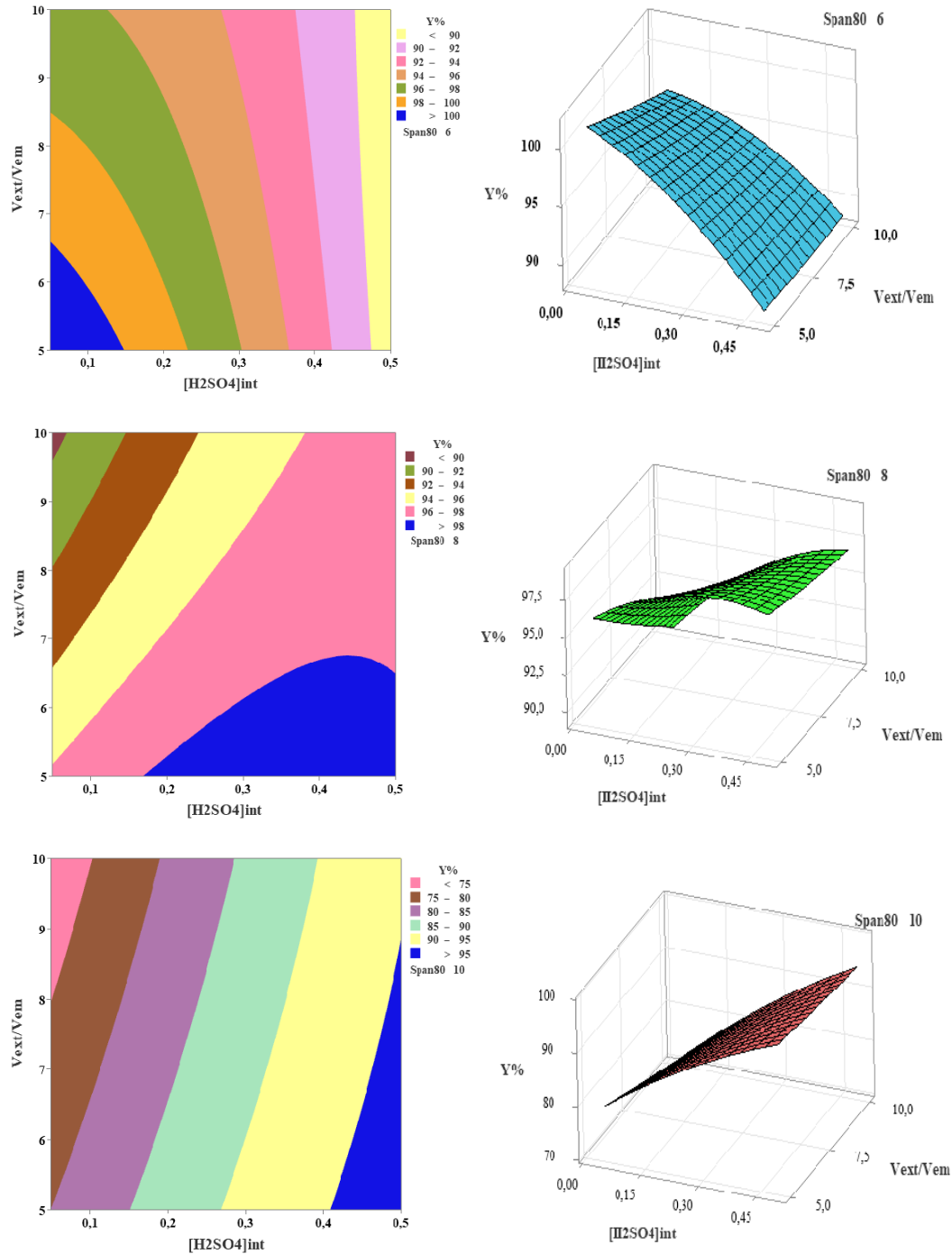


Figure 3.6. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de $[H_2SO_4]_{int}$ - V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour le Span80 pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM.

Au niveau 6 m% en span80, on remarque des rendements d'extraction de mélange MG et Rh-B à un rapport $R=1$ de l'ordre de 100 %. Ces rendements sont situés entre 0,05-0,1M de phase interne et entre 5 à 6,5 du rapport V_{ext}/V_{em} .

Au niveau moyen en le span80, on a un bon rendement d'extraction de mélange MG et Rh-B de l'ordre de 98%. Ces rendements sont situés entre 0,18 à 0,5 M de l'acide sulfurique [24-27] et entre 5-6,5 de rapport V_{ext}/V_{em} [4] [13].

A 10% en masse de span80, la zone des meilleurs rendements est située entre 0,4 à 0,5M de phase interne [4, 13] et de 5 à 9 de rapport V_{ext}/V_{em} .

3.2.1.2. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 1$ par GELM

Les résultats de l'optimisation indiquent les valeurs optimales pour chaque facteur pour avoir un meilleur rendement d'extraction théorique pour l'élimination de mélange MG et Rh-B à un rapport $R = 1$ par GELM. Le rendement d'extraction est de **100%** avec un pourcentage massique du span80 de 6 m%, une concentration de la phase interne de 0,05M et un rapport $V_{ext}/V_{em}=5$, qui correspondant à une désirabilité de **1**.

Dans des conditions expérimentales identiques, une double vérification des conditions optimales a permis d'obtenir un résultat de **98,58 %**. Le modèle s'est donc avéré adéquat pour décrire la procédure.

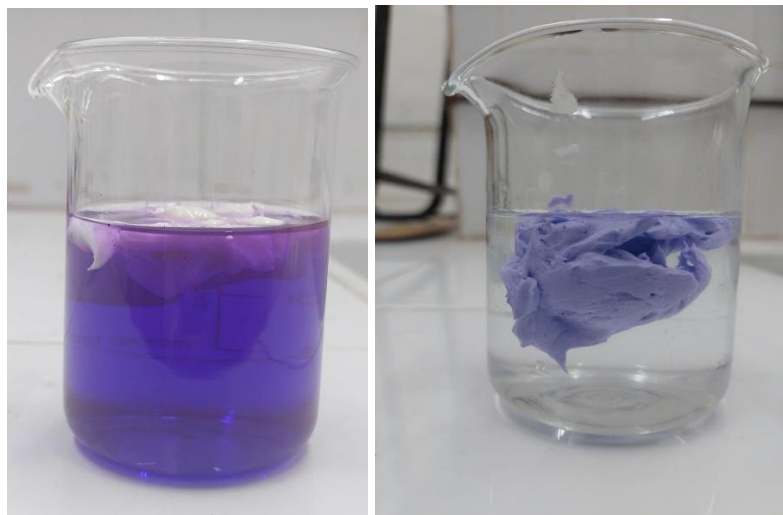


Figure 3.7. Photographie d'une solution de mélange MG et Rh-B avant et après traitement aux conditions optimales à $R=1$ par GELM.

3.2.1.3. Rendement théorique et rendement expérimental pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 1 par GELM

Les rendements expérimentaux et les rendements théoriques sont représentés dans la figure suivante. Avec une très bonne valeur de $R^2 = 0,9771$, la figure 3.8 montre que les rendements expérimentaux et estimés se situent tous sur la ligne de régression.

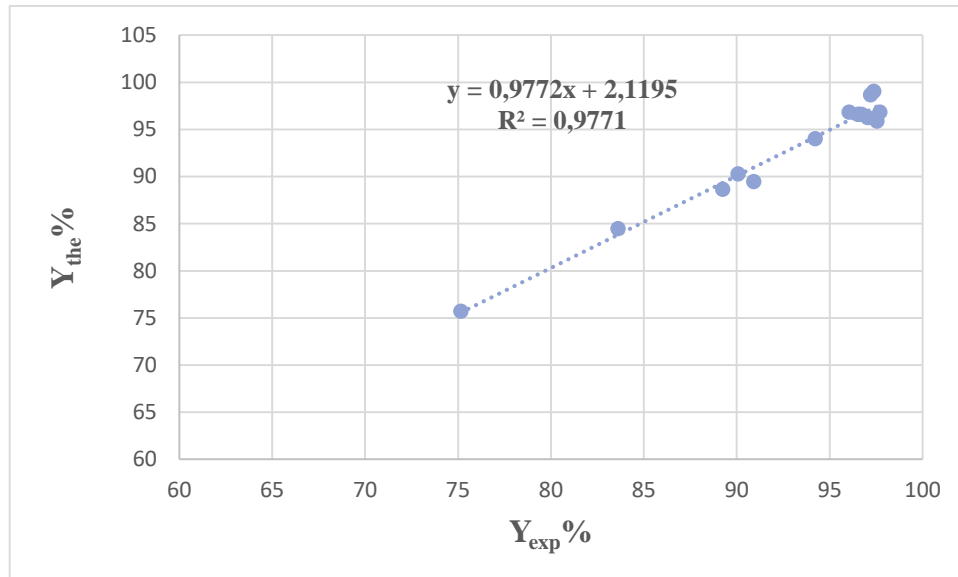


Figure 3.8. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour le mélange MG-Rh-B à R=1 par GELM.

3.2.2. Extraction du mélange MG-Rh-B par GELM avec un rapport R=0,5

Le tableau 3.4 met en évidence les différents paramètres d'extraction du mélange de deux colorants (Rh-B et MG) à l'aide d'une membrane liquide émulsifiée verte (GELM) conformément à la conception de Box-Behnken. En outre, les résultats expérimentaux du rendement d'extraction sont affichés dans le tableau 3.5.

3.2.2.1. Résultats et discussion

Diagramme de Pareto pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM

La figure 3.9 montre que les facteurs les plus significatifs sont le span80, le rapport V_{ext}/V_{em} , l'effet au carré du rapport V_{ext}/V_{em} (V_{ext}/V_{em})², l'interaction $span80 \times V_{ext}/V_{em}$, et les autres facteurs sont les moins importants.

Tableau 3.5. Matrice d'expérience pour l'extraction de mélange R = 0,5 par GELM.

Essais	span80	[H ₂ SO ₄] _{int.}	V _{ext} /V _{em}	Y _{exp} %	Y _{the} %
1	8	0,275	7,5	95,59	95,59
2	8	0,500	10,0	81,51	77,91
3	6	0,050	7,5	90,78	86,38
4	8	0,050	5,0	82,47	86,07
5	8	0,275	7,5	95,59	95,59
6	6	0,275	5,0	93,43	94,22
7	8	0,050	10,0	75,25	76,44
8	10	0,275	5,0	87,89	84,68
9	6	0,275	10,0	59,24	62,44
10	8	0,500	5,0	95,11	93,92
11	10	0,050	7,5	91,86	91,47
12	10	0,500	7,5	96,07	100,0
13	8	0,275	7,5	95,59	95,59
14	6	0,500	7,5	86,32	86,71
15	10	0,275	10,0	91,62	90,82

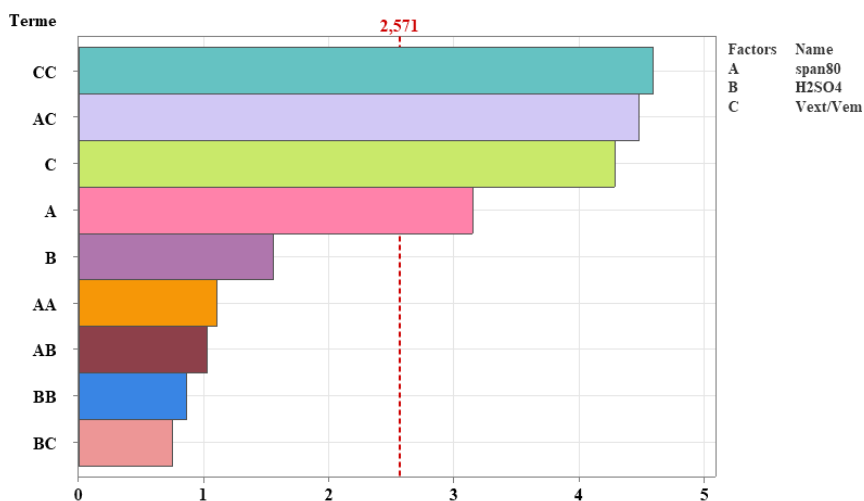


Figure 3.9. Diagramme de Pareto pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM.

Effets principaux des facteurs étudiés pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM

D'après la figure 3.10, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité du tensioactif. Donc, le meilleur rendement est obtenu à 10% en

masse de tensioactif avec la valeur **91,86%** [22]. En outre, il a été noté que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de l'acidité de la phase interne, avec une valeur de **89,75%**. Le rendement optimal est atteint à 0,5M de $[H_2SO_4]_{int}$ [19-20].

Le rendement d'extraction de mélange de colorants est positivement influencé lorsque le rapport V_{ext}/V_{em} se situe entre 5 et 7,5. D'autre part, le rendement d'extraction du mélange diminue lorsque le rapport V_{ext}/V_{em} est compris entre 7,5 et 10 avec une valeur de **93,12 %**. Nous pouvons dire que le bon rendement d'extraction du mélange de colorants est obtenu avec un rapport V_{ext}/V_{em} de 7,5.

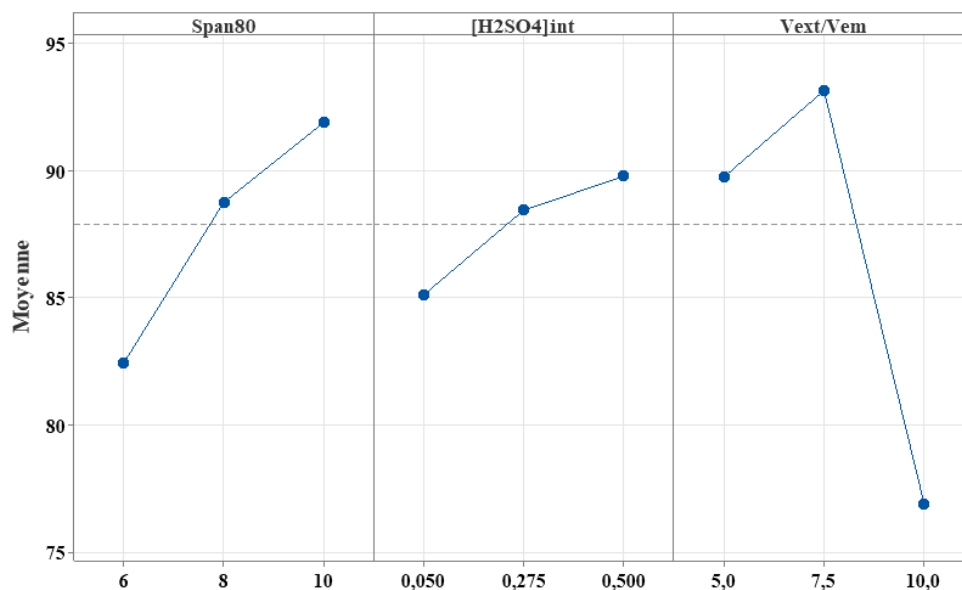


Figure 3.10. Effet principaux des facteurs étudiés sur l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM.

Interaction entre les facteurs pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=0,5 par GELM

L'effet d'interaction à trois facteurs du span80, de la phase interne et du rapport volumique V_{ext}/V_{em} sur le rendement d'extraction du mélange R = 0,5 est représenté dans la figure 3.11. Il est évident qu'il existe des interactions fortes entre :

Span80-[H₂SO₄]_{int} : On observe trois interactions :

- La première entre 6% et 8% en masse et dans l'intervalle 0,05-0,275M.
- La deuxième interaction entre 8% et 10% et dans l'intervalle 0,05-0,275M.
- La dernière interaction entre 8% et 10% en masse et dans l'intervalle 0,275-0,5M.

Span80-V_{ext}/V_{em} : On remarque trois interactions :

- Entre 6% et 8% en masse et dans l'intervalle 0,05-0,275M.
- Entre 6% et 10% en masse et dans l'intervalle 0,05-0,275M.

- Entre 8% et 10% en masse au niveau moyen du rapport volumique.

$[H_2SO_4]_{int} \cdot V_{ext}/V_{em}$: On constat deux interactions :

- Entre 0,275 et 0,5M et dans l'intervalle 5-7,5 du rapport volumique V_{ext}/V_{em} .

- Entre 0,275 et 0,5M et dans l'intervalle 7,5-10 du rapport volumique V_{ext}/V_{em} .

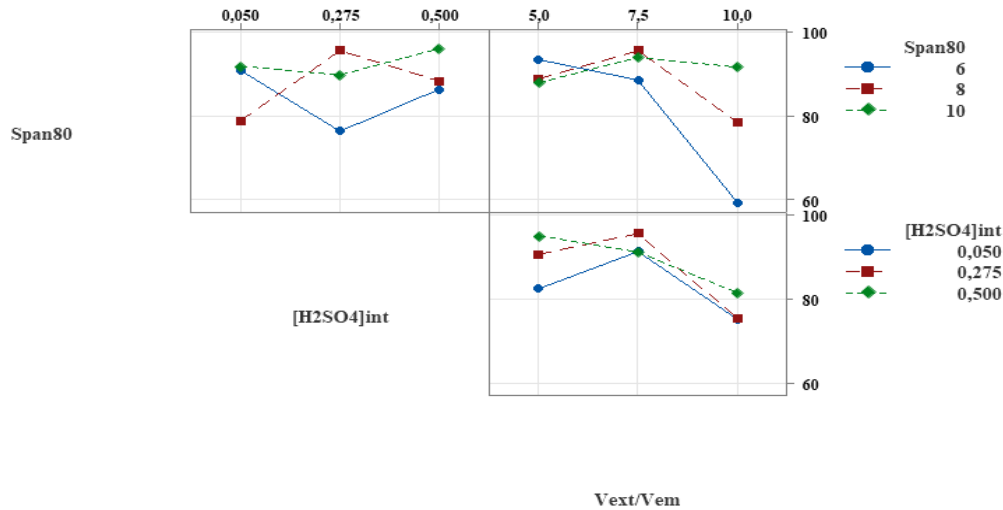


Figure 3.11. Effets d'interactions du rendement en fonction des facteurs étudiés pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM.

Modèle mathématique pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM

La régression de la réponse Y en unités codées sur toutes les variables est présentée dans l'équation 3.3, tandis que la régression en unités non codées est présentée dans l'équation 3.4.

$$Y\% = 95,60 + 4,71 \times Span80 + 2,33 \times [H_2SO_4]_{int.} - 6,41 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 2,44 \times Span80^2 - 1,90 \times [H_2SO_4]_{int.}^2 - 10,11 \times \left(\frac{V_{ext}}{V_{em}}\right)^2 + 2,17 \times (Span80 \times [H_2SO_4]_{int.}) + 9,48 \times \left(Span80 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}}\right) - 1,60 \times ([H_2SO_4]_{int.} \times \frac{V_{ext}}{V_{em}}) \quad (3.3)$$

$$Y\% = 78,8 - 3,44 \times Span80 + 13,7 \times [H_2SO_4]_{int.} + 7,32 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}} - 0,60 \times Span80^2 - 37,5 [H_2SO_4]_{int.}^2 - 1,61 \times \left(\frac{V_{ext}}{V_{em}}\right)^2 + 4,82 \times (Span80 \times [H_2SO_4]_{int.}) + 1,89 \times \left(Span80 \times \frac{V_{ext}}{V_{em}}\right) - 2,84 \times ([H_2SO_4]_{int.} \times \frac{V_{ext}}{V_{em}}) \quad (3.4)$$

ANOVA pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R = 0,5 par GELM

Selon les données du tableau 3.6, Le modèle est bien régressé. Les termes significatifs sur l'élimination du mélange MG-Rh-B par le procédé GELM (R = 0,5) sont : le span80 avec une valeur du p = 0,025, le rapport V_{ext}/V_{em} (avec une valeur du p = 0,008), le rapport au carré

$(V_{ext}/V_{em})^2$ (avec une valeur du $p = 0,006$) et l'interaction $\text{Span80} \times (V_{ext}/V_{em})$ avec une valeur du $p = 0,007$.

Tableau 3.6. Effets et coefficients du rendement d'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 0,5$ par GELM.

Terme	Coef	SE Coef	T	p
Constante	95,60	2,44	39,15	0,000
Span80	4,71	1,50	3,15	0,025
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$	2,33	1,50	1,56	0,180
V_{ext}/V_{em}	-6,41	1,50	-4,29	0,008
$\text{Span80} \times \text{Span80}$	-2,44	2,20	-1,11	0,318
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$	-1,90	2,20	-0,86	0,428
$V_{ext}/V_{em} \times V_{ext}/V_{em}$	-10,11	2,20	-4,59	0,006
$\text{Span80} \times [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}}$	2,17	2,11	1,02	0,352
$\text{Span80} \times V_{ext}/V_{em}$	9,48	2,11	4,48	0,007
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{int.}} \times V_{ext}/V_{em}$	-1,60	2,11	-0,75	0,485

RSM pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 0,5$ par GELM

Les figures 3.12 à 3.14 représentent les contours et les surfaces de réponse pour l'extraction du mélange de MG et de Rh-B ($R = 0,5$) sans agent d'extraction par le procédé vert GELM.

- *A différent niveau de phase interne*

Lorsque la concentration de la phase interne est de 0,05M, le meilleur rendement (Y) d'extraction de mélange de colorants ($R = 0,5$) par le procédé GELM est situé dans la zone bleu ($>90\%$). Ces rendements sont situés dans tous le domaine de tensioactif span80 et entre 5-6,5 du rapport V_{ext}/V_{em} .

En augmentant la concentration de la phase interne à 0,275M, on remarque que la zone de bon rendement ($>95\%$) est situé dans l'intervalle 6,5-10 m% en span80 et entre 5,5 à 9 de rapport V_{ext}/V_{em} [23, 28].

A une concentration 0,5M de la phase interne, on constate que le bon rendement d'extraction (100%) est située entre 7 à 8 de rapport V_{ext}/V_{em} et 10 m% de tensioactif [22].

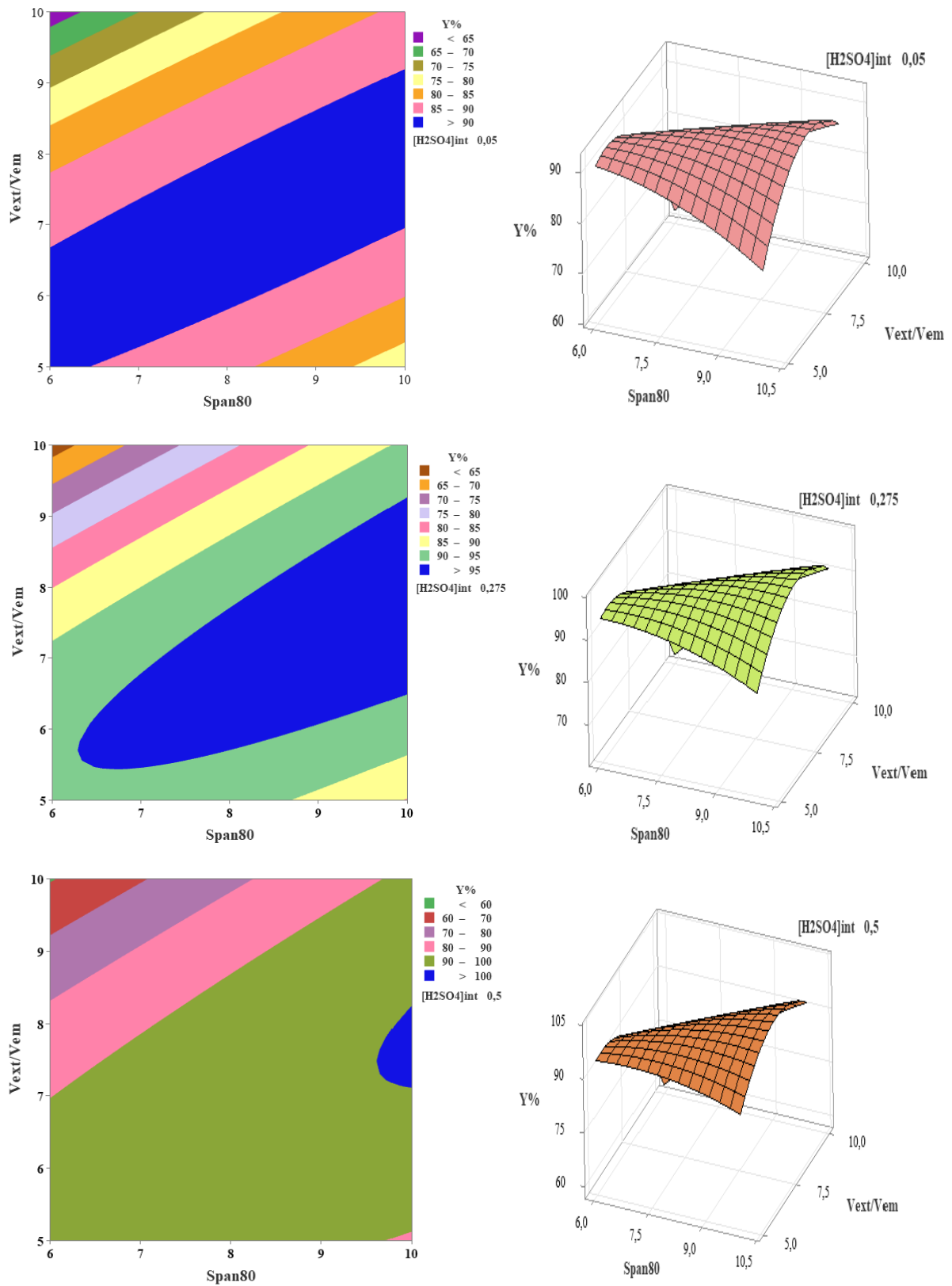


Figure 3.12. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de $Span80$ - V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour $[H_2SO_4]_{int}$. pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 0,5$ par GELM.

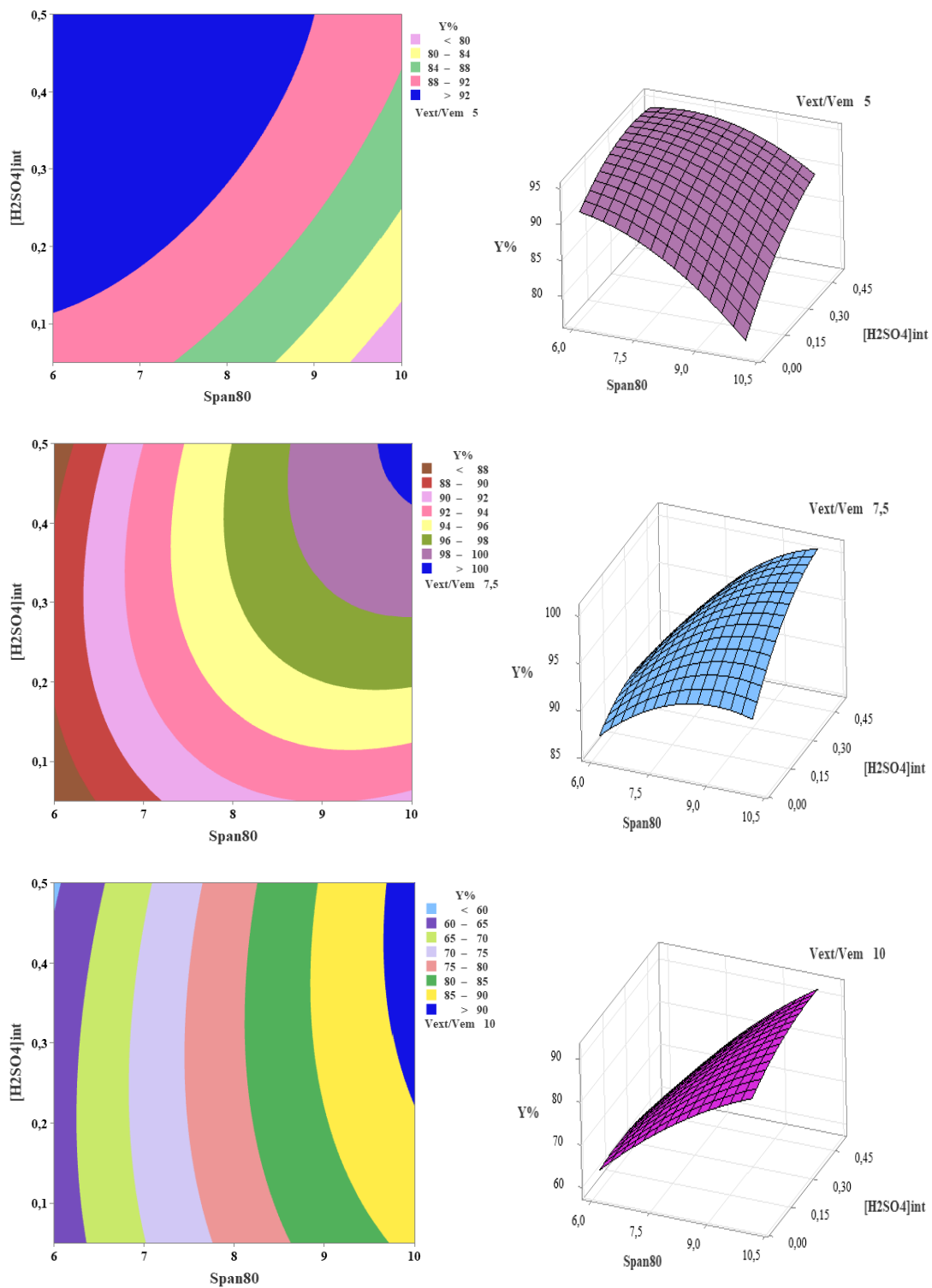


Figure 3.13. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de Span80-
[H₂SO₄]_{int}. à différents niveaux pour V_{ext}/V_{em} pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à R=
0,5 par GELM.

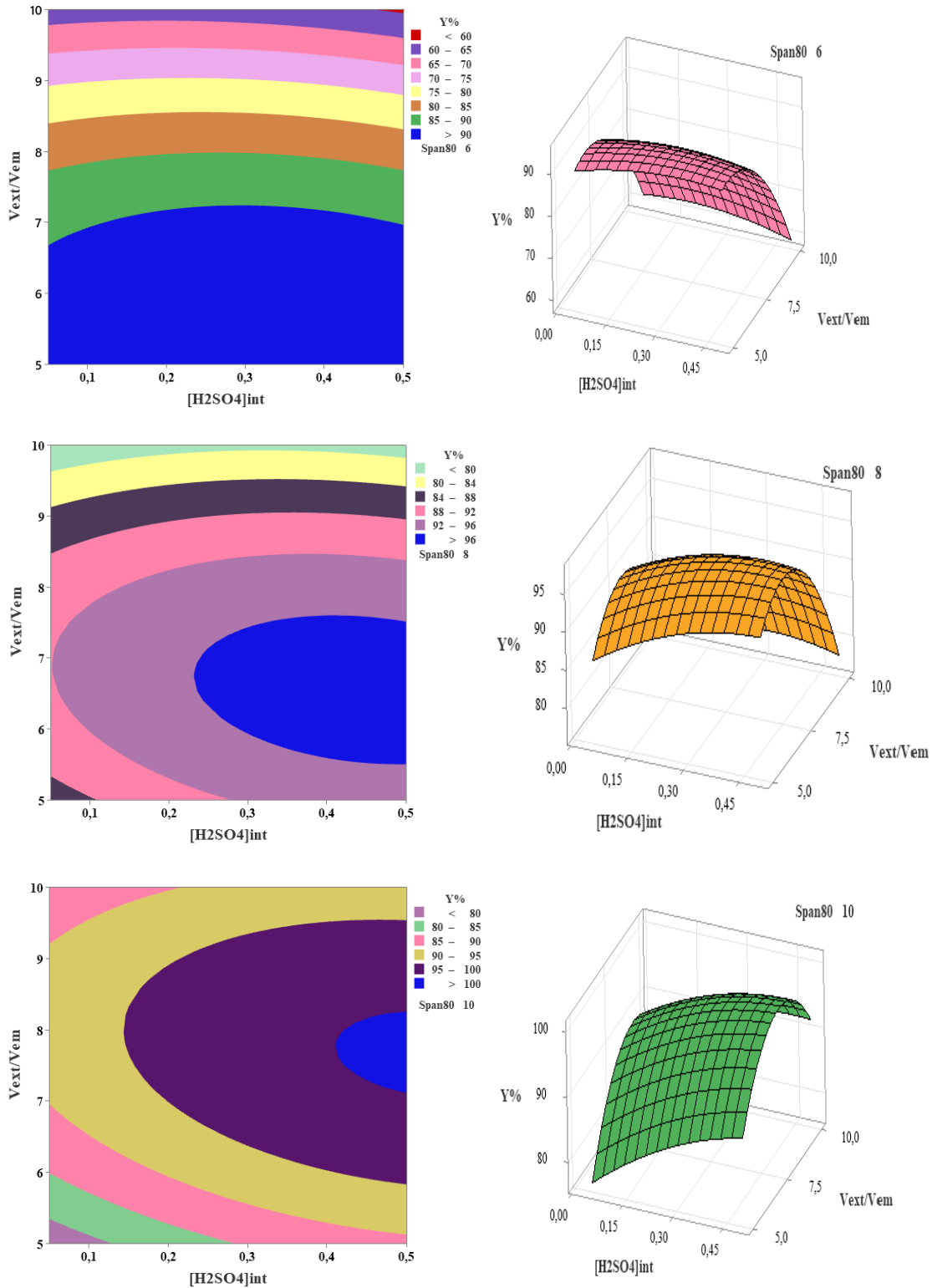


Figure 3.14. Surface de contours et de réponse du rendement Y en fonction de $[H_2SO_4]_{int}$ - V_{ext}/V_{em} à différents niveaux pour le Span80 pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 0,5$ par GELM.

- *A différent niveau de rapport volumique V_{ext}/V_{em}*

La figure 3.13 présente les surfaces de réponse à droite et les surfaces de contour à gauche du rendement en fonction de Span80- $[H_2SO_4]_{int.}$ à différents niveaux de rapport volumique V_{ext}/V_{em} . On constate que les bons rendements (100%) d'élimination de mélange de colorants MG et Rh-B par le procédé GELM sont obtenus à un rapport V_{ext}/V_{em} est égal à 7,5.

Pour le niveau minimum de rapport V_{ext}/V_{em} , la zone des meilleurs rendements d'élimination (>92%) est située presque dans tous le domaine de phase interne [28-29] et entre 6 à 9 m% en tensioactif [15, 21, 30].

La zone bleu foncé au niveau maximal de span80 et de la phase interne $[H_2SO_4]_{int.}$ montre une bonne efficacité d'élimination (100%) pour un rapport $V_{ext}/V_{em} = 7,5$.

Concernent le niveau maximum de rapport V_{ext}/V_{em} présente le contour bleu foncé des bons rendements d'éliminations (>90%) situé au niveau maximum de span80 et dans un intervalle de 0,2-0,3M pour phase interne $[H_2SO_4]_{int.}$ [19-20, 22].

- *A différent niveau de tensioactif*

D'après la figure 3.14, l'élimination totale de mélange de colorants ($R = 0,5$) par le procédé GELM (100) est atteinte à 10 m% en span80.

A 6 m% en span80, les bons rendements sont représentés par le contour bleu foncé. La zone des bons rendements (>90%) est située dans tous le domaine de phase interne et entre 5 à 6,7 de rapport V_{ext}/V_{em} [4, 13]. En augmentant la concentration du tensioactif à 8 m%, on constate que cette zone de bons rendements est située dans l'intervalle 0,25-0,5M de la phase interne et entre 6 à 7,5 de rapport V_{ext}/V_{em} . Au niveau maximum pour le span80, les bons rendements d'élimination sont situés dans l'intervalle 0,4-0,5M de phase interne et entre 7 à 8,5 de rapport V_{ext}/V_{em} .

3.2.2.2. Mécanisme d'extraction du mélange Rh-B et MG par GELM

Les molécules de colorants (Rh-B et MG) sont dissoutes de manière adéquate dans la phase huileuse comme le corps de la membrane et passe à travers la membrane par simple transport. L'efficacité de l'huile végétale (huile de Soja) dans l'extraction de colorants dans le processus d'extraction liquide-liquide a déjà été vérifiée. Les molécules de colorants peuvent être dissous dans l'huile grâce à ses anneaux aromatiques hydrophobes et se diffuser vers la membrane pour atteindre le système aqueux interne contenant son contre-ion (SO_4^{-2}). Les protons sont lessivés vers la phase externe pour maintenir la neutralité de la solution [7, 31-33].

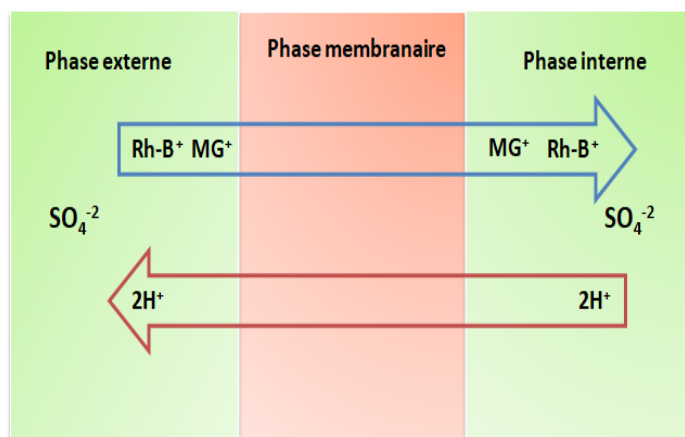


Figure 3.15. Description schématique du transport du mélange de colorants MG et Rh-B à travers le GELM.

3.2.2.3. Optimisation et validation du modèle pour l'extraction de mélange MG et Rh-B à R= 0,5 par GELM

Après plusieurs optimisations, le tableau 3.7 présente le meilleur résultat de l'extraction de mélange de colorants MG-Rh-B (R = 0,5). Le rendement d'extraction théorique optimal pour l'élimination de mélange de colorants (R = 0,5) par le procédé GELM est obtenu ainsi que les valeurs optimales pour chaque facteur.

Les résultats de l'optimisation donnent une concentration de l'acide sulfurique utilisé comme phase interne de 0,5M, un pourcentage de tensioactif span80 = 10 m% en masse et un rapport $V_{ext}/V_{em} = 7$, avec un rendement théorique de **99,77%**.

Tableau 3.7. Résultats de critères d'optimisation de mélange des colorants (R = 0,5) par le procédé GELM.

Paramètres	Span80 (%m)	[H ₂ SO ₄] _{int.} (M)	V _{ext} /V _{em}	Y _{the} %	Désirabilité
Optimum	10	0,5	7	99,77	1

Lorsque tous les paramètres sont ajustés, le modèle théorique peut produire un rendement d'extraction de **99,91%**. Les conditions idéales ont été confirmées deux fois dans la même configuration expérimentale. Le processus a été suffisamment représenté par le modèle.

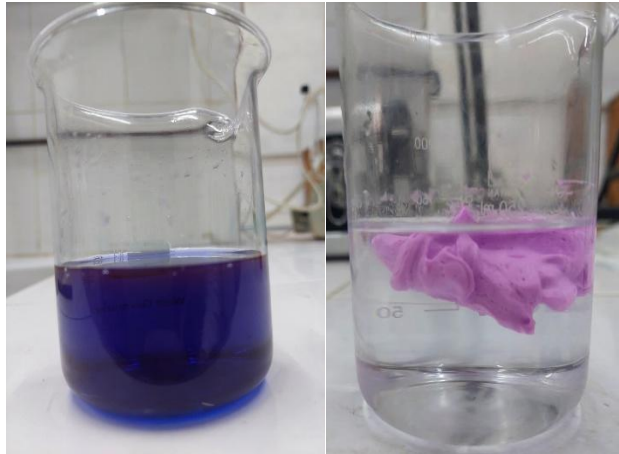


Figure 3.16. Photographie d'une solution de mélange MG et Rh-B avant et après traitement aux conditions optimales pour $R=0,5$ par GELM.

3.2.2.4. Rendement théorique et rendement expérimental pour l'extraction de mélange MG-Rh-B à $R = 0,5$ par GELM

Les rendements expérimentaux et théoriques se situent tous autour de la ligne de régression avec une très bonne valeur de $R^2 = 0,9369$, comme le montre la figure 3.17.

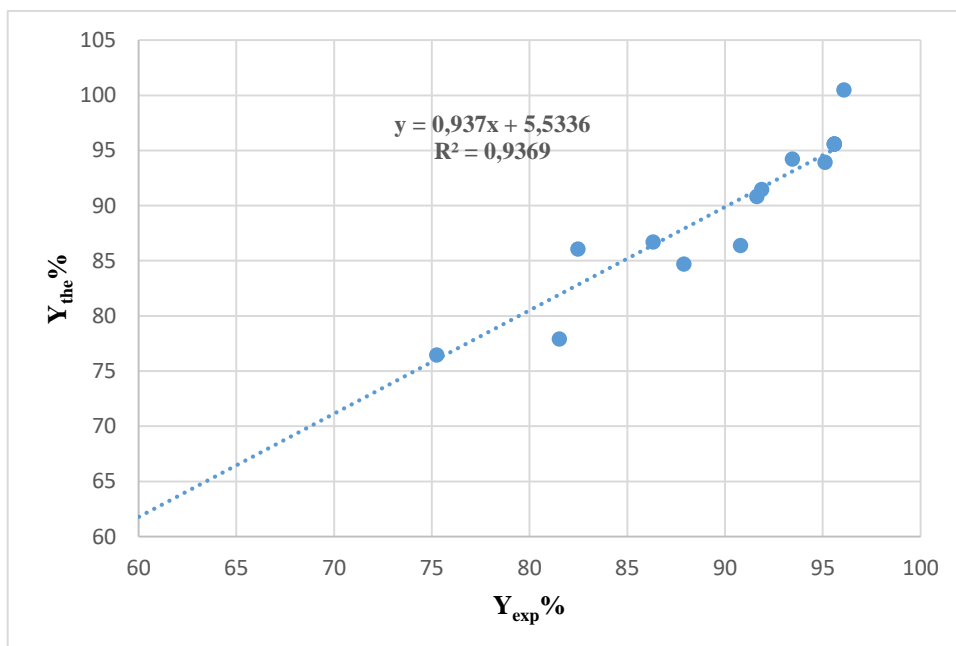


Figure 3.17. Représentation graphique du rendement théorique en fonction du rendement expérimental pour le mélange MG-Rh-B à $R=0,5$ (GELM).

3.3. REGENERATION DES MEMBRANES

La régénération de la membrane est maintenant un autre objectif de ce travail, après avoir déterminé les conditions optimales pour essayer de maximiser l'efficacité de l'extraction. Une procédure inverse appelée rétro-extraction est rendue possible par cette méthode.

Premièrement, on sépare la membrane et la phase externe par simple décantation à l'aide d'une ampoule à décanter. Puis on laisse la membrane se séparer 24 heures où on observe après ce temps deux phases (la phase interne et la phase organique).

A l'aide d'une ampoule à décanter on sépare les deux phases. La phase organique est réutilisée à nouveau.

Pour le mélange MG et Rh-B avec $R = 1$ (extraction par GELM), on a obtenu une régénération de la membrane 8 fois avec un très bon rendement **99,18%**.

La membrane a été régénérée huit fois avec un très bon rendement de **99,48%** pour le mélange MG et Rh-B avec $R = 0,5$ (extraction par GELM).

Concernent le mélange de trois colorants MG et Rh-B et MV avec $R = 1$ (extraction par GELM), on a obtenu une régénération de la membrane 8 fois avec un très bon rendement **89,11%**.

Les membranes régénérées restent stables pendant 45 jours.

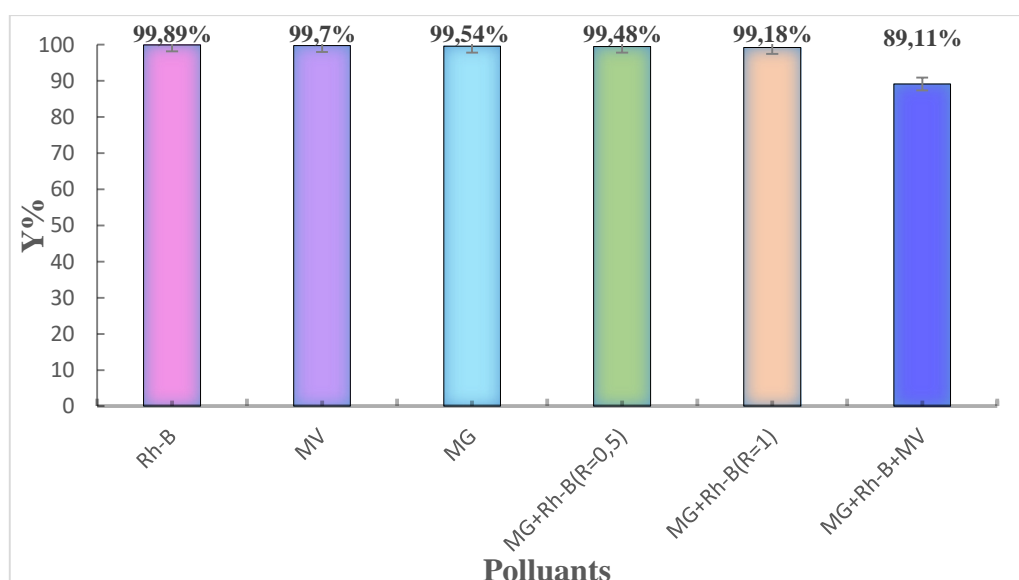


Figure 3.18. Graphique de rendements de régénération de mélanges de colorants par membrane vertes.

3.4. CONCLUSION

L'élimination de mélange des polluants (mélange des colorants) en solution aqueuse par membrane liquide émulsionnée verte a été étudiée.

Dans la premier étape nous avons étudiée l'élimination du mélange de colorants MG et Rh-B par GELM, en variant le rapport volumique de ce mélange à $R = 1$ et $R = 0,5$. Le plan de Box-Behnken est utilisé pour optimiser les facteurs sur le rendement d'extraction.

Pour le premier mélange de colorants le rapport volumique $R = 1$, la membrane est constituée d'un tensioactif (span80), d'un diluant vert (huile de soja) et de phase interne H_2SO_4 . Le tout est versé dans une phase aqueuse externe colorée de Rh-B et MG. Pour le deuxième mélange, on a changé le rapport volumique de deux colorants $R = 0,5$, on a gardé la même membrane.

Les résultats de l'optimisation pour le premier mélange de colorant ($R = 1$) sont :

- Le pourcentage massique du span80 est de 6 m%.
- La concentration de la phase interne est de 0,05M.
- Le rapport volumique V_{ext}/V_{em} est de 5.

Avec les rendements théorique et expérimental de **100%** et **98,58%** respectivement.

Les résultats de l'optimisation pour le deuxième rapport de colorant ($R = 0,5$) sont :

- Le pourcentage massique du span80 est de 10 m%.
- La concentration de la phase interne est de 0,5 M.
- Le rapport volumique V_{ext}/V_{em} est de 7.

Avec les rendements théorique et expérimental de **99,77%** et **99,91%** respectivement.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrés pour la régénération des membranes. On a pu régénérer les membranes vertes huit (08) fois avec tous les mélanges de polluants :

- Pour le mélange MG et Rh-B avec $R = 1$ (extraction par GELM), on a obtenu un très bon rendement **99,18%**.
- Pour le mélange MG et Rh-B avec $R = 0,5$, on a obtenu un très bon rendement de **99,48%** (extraction par GELM).
- Concernent le mélange MG et Rh-B et MV avec $R = 1$ (extraction par GELM), le rendement est de **87,59%**.

Les membranes restent stables pendant 45jours.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est consacré à l'étude de l'élimination des colorants cationiques et leur mélange en phase aqueuse, la rhodamine B (Rh-B), la malachite green (MG), par membrane liquide émulsionnée. Le traitement statistique des résultats obtenus se fait par la méthode des plans d'expérience, en choisissant le plan de criblage plackett-Burman, dans le but de choisir les paramètres les plus importants, ainsi que le plan Box-Behnken, pour optimiser et déterminer les meilleures conditions opératoires qui donnent le meilleur rendement de l'extraction de ces colorants.

L'élimination de Rh-B en solution aqueuse par MLE, en utilisant le TBP comme extractant et le chloroforme comme diluant, donne un rendement expérimental d'extraction de **99,91%**.

L'étude de l'effet de la présence et l'absence de TBP sur l'extraction de :

En absence de TBP et en utilisant le chloroforme comme diluant, la Rh-B a été éliminée avec **98,01%** de rendement.

L'extraction de la MG, en absence de TBP et en utilisant le toluène comme diluant, a été réalisée avec un pourcentage d'extraction de **97,62%**. Ce rendement est presque égal à celui obtenu lorsqu'on utilise l'extractant (**98,00%**).

L'élimination des colorants en solution aqueuse à l'aide de membranes liquides émulsionnées sans extractant chimique, constitue une avancée majeure vers un traitement plus écologique et durable. C'est pourquoi nous avons renoncé à utiliser le TPB dans la deuxième étape d'étude. L'étude d'extraction de mélange des colorants Rh-B et MG à différents rapports de ces deux polluants a été réalisé avec des rendements d'élimination **98,81%**, **99,94%**, pour le rapport 1 et 0,5 respectivement.

Nous avons utilisé une nouvelle technique écologique d'élimination des colorants (MG et Rh-B) qui est la membrane liquides émulsionnée verte (GELM). En remplaçant les solvants organiques par des alternatives biodégradables et écologiques. Cette approche réduit les polluants, atténue les effets nocifs et encourage, on peut avoir une gestion durable des ressources en eau, en réduisant l'utilisation de solvants nocifs et en fournissant une méthode durable et efficace de traitement des eaux usées liquides. Cette technologie s'inscrit parfaitement dans une démarche de préservation de l'environnement.

Dans la dernière partie de cette recherche, l'étude d'élimination du mélange de colorants MG et Rh-B, à différents rapport volumique en polluants organiques $R = 1$ et $R = 0,5$, par GELM a

été réalisée avec des rendements d'élimination **98,58%**, **99,91%**, pour le rapport 1 et 0,5 respectivement. Les membranes vertes ont été régénérées huit fois et pendant 45 jours ces membranes restent stables.

La modélisation et l'optimisation par cette méthodologie ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB 14.

En perspectives, nous envisageons de compléter ce travail en utilisant :

- D'autres tensioactifs biodégradables et respectueux de l'environnement.
- Conception et la simulation de procédés MLE à l'aide des logiciels de simulation.
- Etudier l'élimination d'autres polluants comme les colorants anioniques, les métaux lourds, par GELM.
- Construire d'autres membranes vertes.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION GENERALE

- [1] A. Thakur, et al, « Screening of parameters and optimization for green recovery of anionic dye by nanoparticle-ionic liquid-based green emulsion liquid membrane using response surface methodology », *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 181, p. 109156, nov. 2022, doi: 10.1016/j.cep.2022.109156.
- [2] R. Hachani, « Valorisation des déchets ligno-cellulosiques (Noyaux de dattes) dans l'élimination des colorants de l'eau », thèse doctorat en Chimie analytique et environnement, Université Badji Mokhtar Annaba, 2019.
- [3] N. Berkane, « développement et caractérisation de nouveaux Adsorbants pour l'élimination des polluants Organiques en solution aqueuse », thèse doctorat en Chimie de l'Environnement, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019.
- [4] I. Lansari, « Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels », thèse doctorat Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou-Bekr Belkaid–Tlemcen, 2021.
- [5] K. Kavipriya, et al, « Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions », *Bioresource technology*, 2003, vol. 87, no 1, p. 129-132.
- [6] A. K. JAIN, et al, « Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes ». *Journal of hazardous materials*, 2003, vol. 101, no 1, p. 31-42.
- [7] A. Shokri, et al, « Water decolorization using waste cooking oil: An optimized green emulsion liquid membrane by RSM », *J. Water Process Eng.*, vol. 33, p. 101021, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101021.
- [8] A. K. Verma, et al, « A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters », *J. Environ. Manage.*, vol. 93, n° 1, p. 154-168, janv. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2011.09.012.
- [9] S. Chakrabarti et al, « Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst », *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, n° 3, p. 269-278, août 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.013.
- [10] J.Wu, et al, « Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor ». *Water research*, 2001, vol. 35, no 4, p. 1093-1099.
- [11] N. Daneshvar, et al, « Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp » *Bioresour.Technol.* vol. 98, n° 6, p. 1176-1182, avr. 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.05.025.

- [12] S. Sonawane, et al , « Nanomaterials for membrane synthesis: Introduction, mechanism, and challenges for wastewater treatment, in Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment », Elsevier, 2021, p. 537-553. doi: 10.1016/B978-0-12-821496-1.00009-X.
- [13] S. Chaouchi et al , « Extraction of endocrine disrupting compound propylparaben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier », J. Ind. Eng. Chem., vol. 22, p. 296-305, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.07.023.
- [14] M. B. Rosly, et al , «Synergism of Aliquat336-D2EHPA as carrier on the selectivity of organic compound dyes extraction via emulsion liquid membrane process », Sep. Purif. Technol., vol. 239, p. 116527, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116527.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE 1

- [1] P. Daraei, et al, «Application of nontoxic green emulsion liquid membrane prepared by sunflower oil for water decolorization: Process optimization by response surface methodology », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 77, p. 215-222, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.04.039.
- [2] P. S. Goh, et al, « Recent trends in membranes and membrane processes for desalination », *Desalination*, vol. 391, p. 43-60, 2016, doi: 10.1016/j.desal.2015.12.016.
- [3] M. Groß et al., « Biopolymers for dye removal via foam separation », *Separation and Purification Technology*, vol. 188, p. 451-457, nov. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.07.025.
- [4] S. Bentahar, et al , «Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay », *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 6, p. 255-262, mars 2018, doi: 10.1016/j.gsd.2018.02.002.
- [5] J. P. Lodge, « Critical reviews in environmental science and technology », *Atmospheric Environment*, vol. 28, n° 4, p. 753-754, févr. 1994, doi: 10.1016/1352-2310(94)90055-8.
- [6] S. Zereshki, et al, « Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 356, p. 1-8, août 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.037.
- [7] L. Bahloul, et al, « Effects and optimization of operating parameters of anionic dye extraction from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane: Application of designs of experiments », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, p. 26-32, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.07.013.
- [8] A. Aouni, et al, « Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes », *Desalination*, vol. 297, p. 87-96, juill. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2012.04.022.
- [9] V. Javanbakht et al, « Photo-assisted advanced oxidation processes for efficient removal of anionic and cationic dyes using Bentonite/TiO₂ nano-photocatalyst immobilized with silver nanoparticles », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1239, p. 130496, 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130496.
- [10] A. Awasthi et al, « Application of Amberlite XAD-7HP resin impregnated with Aliquat 336 for the removal of Reactive Blue - 13 dye: Batch and fixed-bed column studies », *Journal of*

Environmental Chemical Engineering, vol. 7, n° 6, p. 103502, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103502.

- [11] M. Constantin, et al, « Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres », Carbohydrate Polymers, vol. 91, n° 1, p. 74-84, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.08.005.
- [12] A. Szyguła, et al, « Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan », Journal of Environmental Management, vol. 90, n° 10, p. 2979-2986, 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2009.04.002.
- [13] R. P. F. Melo, et al, « Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants », Separation and Purification Technology, vol. 191, p. 161-166, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2017.09.029.
- [14] A. Dâas et al, « Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane », Journal of Hazardous Materials, vol. 178, n° 1-3, p. 973-981, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.033.
- [15] A.Thakur, et al, « Screening of parameters and optimization for green recovery of anionic dye by nanoparticle-ionic liquid-based green emulsion liquid membrane using response surface methodology », Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, vol. 181, p. 109156, 2022, doi: 10.1016/j.cep.2022.109156.
- [16] M. Mesli et al, « Emulsion ionic liquid membrane for recovery process of lead. Comparative study of experimental and response surface design », Chemical Engineering Research and Design, vol. 129, p. 160-169, 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2017.11.011.
- [17] M. B. Rosly, et al, « Effect and optimization parameters of phenol removal in emulsion liquid membrane process via fractional-factorial design », Chemical Engineering Research and Design, vol. 145, p. 268-278, 2019, doi: 10.1016/j.cherd.2019.03.007.
- [18] N. Marmier, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat en Génie des Matériaux et de l'Environnement, Université de Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences Ecole, 2016.

- [19] H. Ghodbane, « Dégradation sonochimique, plasmachimique et photolytique du colorant anthraquinonique "C.I. Acid Blue 25" dans l'eau », Thèse de doctorat en Génie Chimique, Université Badji Mokhtar Annaba, 2015.
- [20] H. Ferdenache, et al, « Extraction of acid orange 7 from water by emulsion liquid membrane using Tri-dodecyl-amine as extractant », *Desalination and Water Treatment*, vol. 317, p. 100014, 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100014.
- [21] L. Bahloul, et al, « Removal of AY99 from an Aqueous Solution Using an Emulsified Liquid Membrane. Application of Plackett-burman Design », *Energy Procedia*, vol. 50, p. 1008-1016, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.120.
- [22] A. R. Raval, et al, « Application of emulsion liquid membrane for removal of malachite green dye from aqueous solution: Extraction and stability studies », *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 12, p. 100398, 2022, doi: 10.1016/j.ceja.2022.100398.
- [23] N. Berkane, « développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat en Chimie de l'Environnement, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019.
- [24] I. Lansari, « Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels », Thèse de doctorat en Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou-Bekr Celkaid – Tlemcen, 2021.
- [25] M. Amourache-Benazzouz, « Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études », Thèse de doctorat en Chimie appliquée, Université 8 Mai 1945 Guelma , 2019
- [26] S. Melouki, « Synthèse, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs applications en élimination de polluants », Thèse de doctorat en Chimie Organique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, 2021.
- [27] J. Shore, (2002). «Colorants and Auxiliaries », Volume 1-Colorants. Society of Dyers and Colourists.
- [28] K. Hunger, (Ed.). (2007). «Industrial dyes: chemistry, properties, and applications ». John Wiley & Sons.
- [29] Y. Bentahar, «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat

Génie des Matériaux et de l'Environnement, Université de Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliqués, 2016.

[30] S. Sirianuntapiboon et al, « Removal of disperse dyes from textile wastewater using biosludge ». *Bioresour Technol.* 2007 Mar ; 98(5):1057-66. doi: 10.1016/j.biortech.2006.04.026. Epub 2006 Jun 22. PMID: 16797981.

[31] C. Guillard, et al, « Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂ », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 158, (2003) 27-36.

[32] W J. Weber, et al , « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase », Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 55, (1998) 80-115.

[33] PS. Priya et al, « Rhodamine B, an organic environmental pollutant induces reproductive toxicity in parental and teratogenicity in F1 generation in vivo ». *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol.* 2024; 280:109898 , doi: 10.1016/j.cbpc.2024.109898.

[34] A. Lesniewicz, et al, « Probing mechanism of Rhodamine B decolorization under homogeneous conditions via pH-controlled photocatalysis with anionic porphyrin ». *Sci. Rep.*, 14, 22600 (2024) , doi: 10.1038/s41598-024-73586-3.

[35] G. Catherine, et al, « Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74) ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, vol. 141, no 1, p. 47-56. doi: 10.1016/S1010-6030(01)00435-X.

[36] J.P. Percherancier, et al, « Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, vol. 87, no 3, p. 261-266. doi:10.1016/1010-6030(94)03993-5.

[37] A. M .Peiró, et al, « TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds ». *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, vol. 30, no 3-4, p. 359-373. doi: 10.1016/S0926-3373(00)00248-4 .

[38] T. SAUER, et al, « Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor ». *Journal of Photochemistry and photobiology A: chemistry*, 2002, vol. 149, no 1-3, p. 147-154. doi:10.1016/S1010-6030(02)00015-1.

[39] E. Vulliet, Thèse de Doctorat Université Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1, (2002).

- [40] S. Parra, et al, « Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension ». *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, vol. 36, no 1, p. 75-85. doi :10.1016/S0926-3373(01)00283-1.
- [41] R. Enriquez, et al, « Interactions of humic acid, quinoline, and TiO₂ in water in relation to quinoline photocatalytic removal. *Langmuir* », 2001, vol. 17, no 20, p. 6132-6137, doi: 10.1021/la010599w .
- [42] T. KURBUS, et al, « The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments* », 2002, vol. 54, no 1, p. 67-78,doi:10.1016/S0143-7208(02)00033-5.
- [43] R. W. Baker, « Membrane technology and applications ». In McGraw-Hill professional engineering. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [44] L. Bahloul, « Extraction par membrane liquide émulsionnée des colorants cationiques bleu de méthylène et méthyl violet en phase aqueuse », Mémoire de magister en Génie de l'environnement, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [45] H. Bouchabou, « Extraction par solvant et transport par membrane liquide du cadmium en milieu acide orthophosphorique », diplôme de magister en chimie, universite des sciences et la technologie houari Boumediene, 2006.
- [46] S. Chaouchi, « Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée », thèse doctorat en Génie de l'Environnement, Université Badji Mokhtar Annaba, 2015.
- [47] A. Benderrag, « Contribution à l'étude de la stabilité des émulsions de bitume et extraction par membrane liquide émulsionnée », thèse doctorat en Génie des Matériaux, Université des sciences et technologies Mohamed Boudiaf, 2017.
- [48] C. Larpent, Tensioactifs, Techniques de l'ingénieur (1995) : K342.
- [49] T. Cserhati, et al. « Biological activity and environmental impact of anionic surfactants ». *Environment International* 2002, vol. 28, no 5, p. 337-348, doi: 10.1016/S0160-4120(02)00032-6.
- [50] K. Holmberg, et al, « Surfactants and polymers in aqueous solution ». West Sussex John Wiley and Sons (2007).

- [51] A. Daas, « Elimination des colorants anioniques et d'un perturbateur endocrinien en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée », Mémoire de magister de l'université Badji Mokhtar-Annaba (2010).
- [52] A.K. Pabby, et al, « Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications ».Taylor & Francis Group; Boca Raton, FL, USA; 2009 p. 709-730 , doi:10.1201/9781420009484 .
- [53] G. Coté. « Extraction liquide-liquide : Bases Physico-chimie des procédés », Technique de l'ingénieur, J2 761.
- [54] M. Ykene, «Transport des cations Zn^{+} et Ca^{+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP) ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2011.
- [55] V.S. Kislik, « Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment » .Elsevier, Amsterdam, UK, 2010, p 165,368.
- [56] M. Poux, J.P. « Canselier, Procédés d'émulsification ; Techniques et appareillages; Technique de l'ingénieur », J2 153.
- [57] K.A. Larson, et al, « Mercury Removal from Aqueous Streams Utilizing Microemulsion Liquid Membranes», Environmental Progress, 1994, vol. 13, no4,p.253-262 doi: 0.1002/ep.670130414.
- [58] A. BENDERRAG, « Contribution à l'étude de la stabilité des émulsions de bitume et extraction par membrane liquide émulsionnée », thèse doctorat en Génie des Matériaux, Université des sciences et technologies Mohamed Boudiaf, 2017 .
- [59] G.C. Sahoo, et al, « Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics; History and Trends in Bioprocessing and Biotransformation. Advances in Biochemical » Engineering/Biotechnology, vol 75. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-44604-4_7.
- [60] L.E. Lundgaard, et al, « Electrocoalescence for Oil–Water Separation: Fundamental Aspects, Emulsions and emulsion stability », Taylor & Francis Group; 2006, p 551.
- [61] R.J. Davey, et al, «The preparation of calcium carbonate in an emulsified liquid membrane », Journal of Crystal Growth, 11997, vol. 171, no 1-2, p. 318-320 , doi: 10.1016/S0022-0248(96)00761-0 .

- [62] M. Chiha, et al, « Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM) », *Desalination*, 2006, vol. 194, no 1-3, p. 69-80, doi: 10.1016/j.desal.2005.10.025 .
- [63] Z. Zhang, et al, « Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers », *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, vol. 282, no 1, p. 1-4, doi:10.1016/j.jcis.2004.08.144.
- [64] M. A. Mohammed, et al, « Investigation the efficiency of emulsion liquid membrane process for malachite green dye separation from water », *Desalination and Water Treatment*, vol. 307, p. 190-195, 2023, doi: 10.5004/dwt.2023.29903.
- [65] A. Fetimi et al, « Optimization and prediction of safranin-O cationic dye removal from aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM) using artificial neural network-particle swarm optimization (ANN-PSO) hybrid model and response surface methodology (RSM) », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 5, p. 105837, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105837.
- [66] M. B. Rosly et al, « Synergism of Aliquat336-D2EHPA as carrier on the selectivity of organic compound dyes extraction via emulsion liquid membrane process », *Separation and Purification Technology*, vol. 239, p. 116527, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116527.
- [67] N. Othman et al, « Carrier Assisted Emulsion Liquid Membrane Process for Recovery of Basic Dye from Wastewater using Continuous Extractor », *Journal Teknologi*, vol. 67, n° 2, 2014, doi: 10.11113/jt.v67.2739.
- [68] L. Bahloul, et al, « Extraction and Desextraction of a Cationic Dye using an Emulsified Liquid Membrane in an Aqueous Solution », *Energy Procedia*, vol. 36, p. 1232-1240, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.139.
- [69] A. K. Agarwal, et al, « Modeling of extraction of dyes and their mixtures from aqueous solution using emulsion liquid membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 360, n° 1-2, p. 190-201, sept. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.05.017.
- [70] A. Shokri, et al, « Water decolorization using waste cooking oil: An optimized green emulsion liquid membrane by RSM », *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, p. 101021, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101021.

- [71] N. Bouzaouit-Boudjeniba, « Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences, thèse doctorat en chimie organique », Université Badji Mokhtar Annaba , 2016.
- [72] C. Pierre, « Les plans d'expériences partie 1: Principes généraux », Revue: Contrôles-Essais- Mesures, 2005, 69-72.
- [73] P. Dagnelie, « Le plan d'expérience évolue », Revue MODULAD, N° 38, 2008.
- [74] J. Goupy, Etude comparative de divers plans d'expériences. Revue statistique appliquée, tome 38, numéro 4, 1990, pages 5-44.
- [75] L. BOUZIANE, « Elimination des métaux lourds par des déchets solides de faible cout en mode statique et dynamique. Application de différents plans d'expériences », thèse doctorat en Génie de l'Environnement, Université Badji Mokhtar Annaba ,2018.
- [76] Z. Sefrou, « Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique », thèse doctorat en Chimie Analytique et Environnement, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2020.
- [77] L. Bahloul, « Extraction des colorants par membrane liquide émulsionnée. Application des plans d'expériences », thèse doctorat en Génie de l'Environnement, Université Badji Mokhtar Annaba, 2015.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE 2

- [1] H. K. Admawi et al, « A comprehensive review of emulsion liquid membrane for toxic contaminants removal: An overview on emulsion stability and extraction efficiency », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, n° 3, p. 109936, juin 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109936.
- [2] H. Li, Y. Wang, et al, « Machine learning for predicting the dynamic extraction of multiple substances by emulsion liquid membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 313, p. 123458, mai 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123458.
- [3] L. Bouziane, et al, « Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett–Burman design », *Desalination Water Treat.*, vol. 49, n° 1-3, p. 189-199, nov. 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.719318.
- [4] S. Bendebane, et al, « The effect of the nature of organic acids and the hydrodynamic conditions on the dissolution of Pb particles », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 1, p. 77-86, 2017, doi: 10.1039/C6RA24777F.
- [5] F. Bendebane, et al, « Extraction of naphthalene. Optimization and application to an industrial rejected fuel oil », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, n° 2, p. 314-320, mars 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.01.033.
- [6] M. Djenouhat, et al, « Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, n° 1, p. 231-238, oct. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.05.005.
- [7] L. Bahloul, et al, « Effects of Parameters on the Extraction Yield of Acid Orange10 by ELM from an aqueous solution. Application of Plackett-Burman Design » *International Journal of Engineering & Applied Sciences*, vol. 2, n° 7, 2015.
- [8] S. Chaouchi, et al, « Extraction of endocrine disrupting compound propylparaben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 22, p. 296-305, doi: 10.1016/j.jiec.2014.07.023.
- [9] M. Zamouche, et al, « Removal of Rhodamine B from water by cedar cone: Effect of calcinations and chemical activation », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 3, p. 1523-1531, janv. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.144.

- [10] S. Boumad, et al , « Removal of malachite green from water: Comparison of adsorption in a residue-derived AC versus photocatalytic oxidation with TiO₂ and study of the adsorption-photocatalysis synergy », *Environ. Res.*, vol. 250, p. 118510, juin 2024, doi: 10.1016/j.envres.2024.118510.
- [11] P. Daraei, et al , « Application of nontoxic green emulsion liquid membrane prepared by sunflower oil for water decolorization: Process optimization by response surface methodology », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 77, p. 215-222, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.04.039.
- [12] A. Dâas et al , « Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane », *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, n° 1-3, p. 973-981, juin 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.033.
- [13] S. Chaouchi , «Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée», thèse doctorat génie de l'environnement, Université BADJI Mokhtar-Annaba, 2015.
- [14] Z.-Y. Ooi, et al , « Recovery of kraft lignin from pulping wastewater via emulsion liquid membrane process », *Biotechnol. Prog.*, vol. 31, n° 5, p. 1305-1314, sept. 2015, doi: 10.1002/btpr.2129.
- [15] A. L. Ahmad, et al , « Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability », *Desalination*, vol. 287, p. 30-34, févr. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.11.002.
- [16] R. A. Kumbasar, « Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, n° 3, p. 592-599, nov. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.06.025.
- [17] R. A. Kumbasar, « Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 64, n° 3, p. 273-279, janv. 2009, doi: 10.1016/j.seppur.2008.10.011.
- [18] N. Messikh , «application des reseaux de neurones pour predire le rendement de l'extraction liquide- liquide du phenol», thèse doctorat génie Génie chimique, Université BADJI Mokhtar-Annaba, 2008.
- [19] P. Ghorbanpour et al , « Removal of zinc by emulsion liquid membrane using lecithin as biosurfactant », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 14, p. 2218-2226, nov. 2022, doi: 10.1080/01932691.2021.1929287.

- [20] M. A. Hussein, et al, « Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: an overview », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, n° 36, p. 36184-36204, déc. 2019, doi: 10.1007/s11356-019-06652-3.
- [21] G. A. Lewis, et al , *Pharmaceutical experimental design*. Ed Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [22] M. B. Rosly, et al , « Synergism of Aliquat336-D2EHPA as carrier on the selectivity of organic compound dyes extraction via emulsion liquid membrane process », *Separation and Purification Technology*, vol. 239, p. 116527, mai 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116527.
- [23] A. Shokri, et al , « Water decolorization using waste cooking oil: An optimized green emulsion liquid membrane by RSM », *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, p. 101021, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101021.
- [24] A. Fetimi et al, « Optimization and prediction of safranin-O cationic dye removal from aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM) using artificial neural network-particle swarm optimization (ANN-PSO) hybrid model and response surface methodology (RSM) », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 5, p. 105837, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105837.
- [26] V. Andoralov, et al, « Biofuel cell based on microscale nanostructured electrodes with inductive coupling to rat brain neurons », *Scientific reports*, 2013, vol. 3, no 1, p. 3270 , doi:10.1038/srep03270.
- [27] M. Teresa, et al, «Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes », *Journal of Membrane Science* , 2004, vol. 237, no 1-2, p. 97-107,doi: 10.1016/j.memsci.2004.02.025.
- [28] S. Chaouchi, et al , « Extraction of endocrine disrupting compound propylparaben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22(2014), 296-305, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.023>.
- [29] S. Bourenane et al , « extraction of cobalt and lead from wastewater using a liquid surfactant membrane emulsion », *Acta Chim. Slov.* 2003, 50, 663–675.
- [30] M. Djenouhet 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 1 : Membrane stability », *Separation and PurificationTechnology* 62 (2008) 636–641,doi : 10.1016/j.seppur.2008.03.018.
- [31] R.A. Kumbasar, « Selective extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic

- solutions by emulsion liquid membranes using tributylphosphate as carrier », *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 875–882. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.019.
- [32] Lifeng Zhao, et al, « Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane», *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 130–135. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.052.
- [33] H. Ferdnache, et al, « Extraction of acid orange 7 from water by emulsion liquid membrane using Tri-dodecyl-amine as extractant », *Desalination and Water Treatment*, vol. 317, p. 100014, janv. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100014.
- [34] J. Mendil, et al, « Review of emulsion liquid membrane for heavy metals recovery from wastewater/water: Stability, efficiency, and optimization », *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 196, p. 109647, févr. 2024, doi: 10.1016/j.cep.2023.109647.
- [35] L. Bahloul, et al, « Extraction and Desextraction of a Cationic Dye using an Emulsified Liquid Membrane in an Aqueous Solution », *Energy Procedia*, vol. 36, p. 1232-1240, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.139.
- [36] C. Das, et al, « Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, n° 2-3, p. 365-371, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.027.
- [37] H. Liu, et al, « Selective separation and recovery of vanadium from a multiple impurity acid leaching solution of stone coal by emulsion liquid membrane using di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 122, p. 289-297, juin 2017, doi: 10.1016/j.cherd.2017.04.026.
- [38] R. K. Goyal, et al, « A comparative study of experimental optimization and response surface optimization of Cr removal by emulsion ionic liquid membrane », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 195, p. 383-390, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.056.
- [39] L. Bahloul, et al, « Effects and optimization of operating parameters of anionic dye extraction from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane: Application of designs of experiments », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, p. 26-32, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.07.013.
- [40] M. Chiha, et al, « Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, n° 2, p. 318-325, févr. 2010, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.001.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE 3

- [1] M. Mesli et al. « Emulsion ionic liquid membrane for recovery process of lead. Comparative study of experimental and response surface design », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 129, p. 160-169, janv. 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2017.11.011.
- [2] P. Davoodi-Nasab, et al. « Selective separation and enrichment of neodymium and gadolinium by emulsion liquid membrane using a novel extractant CYANEX® 572 », *Minerals Engineering*, vol. 117, p. 63-73, mars 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2017.11.008.
- [3] P. Davoodi-Nasab, et al. « Performance Study of Neodymium Extraction by Carbon Nanotubes Assisted Emulsion Liquid Membrane Using Response Surface Methodology », vol. 11, n° 2, 2017.
- [4] L. Bahloul, et al. « Extraction and Desextraction of a Cationic Dye using an Emulsified Liquid Membrane in an Aqueous Solution », *Energy Procedia*, vol. 36, p. 1232-1240, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.139.
- [5] M. Djenouhat, et al. « Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane », *Separation and Purification Technology*, vol. 63, n° 1, p. 231-238, oct. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.05.005.
- [6] R. N. R. Sulaiman et al., « An approach on a sustainable and stable continuous emulsion liquid membrane (CELM) for phenol recovery », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 736, n° 2, p. 022031, janv. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/736/2/022031.
- [7] A. Shokri, et al. « Water decolorization using waste cooking oil: An optimized green emulsion liquid membrane by RSM », *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, p. 101021, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101021.
- [8] A. Kumar, et al « Stability analysis of environmentally benign green emulsion liquid membrane », *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 39, n° 10, p. 1510-1517, oct. 2018, doi: 10.1080/01932691.2017.1421079.
- [9] A. Purtika, et al. « Comparative study on effect of ionic liquids on static stability of green emulsion liquid membrane », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 644, p. 128776, juill. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128776.

- [10] A. K. Agarwal, et al. « Modeling of extraction of dyes and their mixtures from aqueous solution using emulsion liquid membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 360, n° 1-2, p. 190-201, sept. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.05.017.
- [11] S. Zereshki, et al. « Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 356, p. 1-8, août 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.037.
- [12] K. Anarakdim, et al. « Effect of temperature on the heat treatment to recover green solvent from emulsion liquid membranes used in the extraction of Cr(VI) », *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 158, p. 108178, déc. 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.108178.
- [13] P. Daraei, et al. « Application of nontoxic green emulsion liquid membrane prepared by sunflower oil for water decolorization: Process optimization by response surface methodology », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 77, p. 215-222, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.04.039.
- [14] S.-N. Nam, et al. « Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD) », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 113, p. 10-21, janv. 2018, doi: 10.1016/j.psep.2017.09.002.
- [15] L. Bahloul, et al. « Effects and optimization of operating parameters of anionic dye extraction from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane: Application of designs of experiments », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, p. 26-32, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.07.013.
- [16] L. Bahloul, et al. « Removal of AY99 from an Aqueous Solution Using an Emulsified Liquid Membrane. Application of Plackett-burman Design », *Energy Procedia*, vol. 50, p. 1008-1016, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.120.
- [17] A. L. Ahmad, et al. « Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization », *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, n° 3, p. 870-882, juill. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.102.
- [18] M. Djenouhat, et al. « Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane »,

Separation and Purification Technology, vol. 62, n° 3, p. 636-641, sept. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.03.018.

[19] H. Kasaini, et al. « Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions », Journal of Membrane Science, vol. 146, n° 2, p. 159-168, août 1998, doi: 10.1016/S0376-7388(98)00105-7.

[20] S. Bendebane, et al. « Optimization of lead extraction from an aqueous solution into an emulsified liquid membrane using a Box-Behnken design », SYLWAN., 165(12), 2021.

[21] H. Ferdenache, et al. « Extraction of acid orange 7 from water by emulsion liquid membrane using Tri-dodecyl-amine as extractant », Desalination and Water Treatment, vol. 317, p. 100014, janv. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100014.

[22] A. Manzak et al. « Extraction of Citric Acid Through an Emulsion Liquid Membrane Containing Aliquat 336 as Carrier », Separation Science and Technology, vol. 39, n° 10, p. 2497-2512, janv. 2005, doi: 10.1081/SS-120037391.

[23] S. Chaouchi et al. « Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant », Separation and Purification Technology, vol. 129, p. 32-40, mai 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2014.03.021.

[24] M. Reis, « Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes », Journal of Membrane Science, vol. 237, n° 1-2, p. 97-107, juill. 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2004.02.025.

[25] S. Chaouchi et al. « Extraction of endocrine disrupting compound propylparaben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier », Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 22, p. 296-305, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.07.023.

[26] M. Djenouhat, et al. « Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane », Separation and Purification Technology, vol. 62, n° 3, p. 636-641, sept. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.03.018.

[27] A. Dâas et al. « Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane », Journal of Hazardous Materials, vol. 178, n° 1-3, p. 973-981, juin 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.033.

- [28] M. Chiha, et al. « Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, n° 2, p. 318-325, févr. 2010, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.001.
- [29] A. Dâas et al. « Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 348, n° 1-2, p. 360-368, févr. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.026.
- [30] M. S. Gasser, et al. « Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, n° 2-3, p. 610-615, mars 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.032.
- [31] G. Muthuraman et al. « Use of vegetable oil in supported liquid membrane for the transport of Rhodamine B », *Desalination*, vol. 249, no 3, p. 1062-1066, déc. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2009.05.017.
- [32] G. Muthuraman et al. «Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane », *Dyes and Pigments* 70 (2006) p. 99-104, doi 10.1016/j.dyepig.2005.05.002 .
- [33] E. Drioli, et al. Lidiatta (ed.). *Encyclopedia of membranes*. Berlin: : Springer Berlin Heidelberg, 2016.

Annexe

Détermination de la longueur d'onde maximale

Rhodamine B

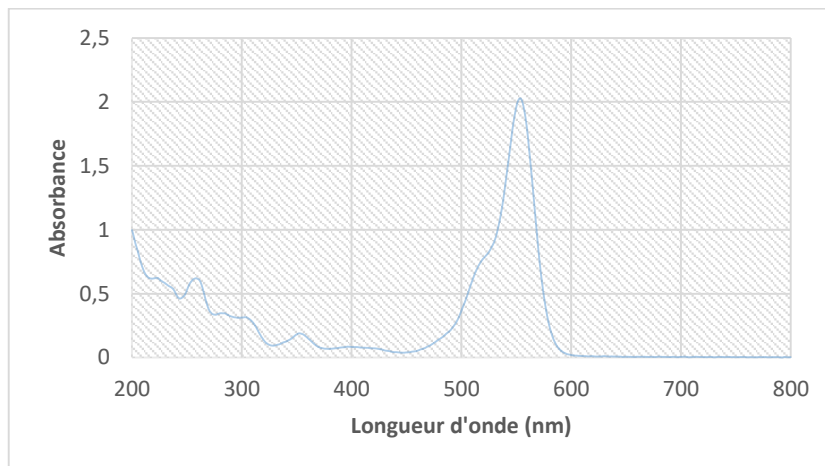


Figure 1. Spectre d'absorption de la Rhodamine B.

Malachite green

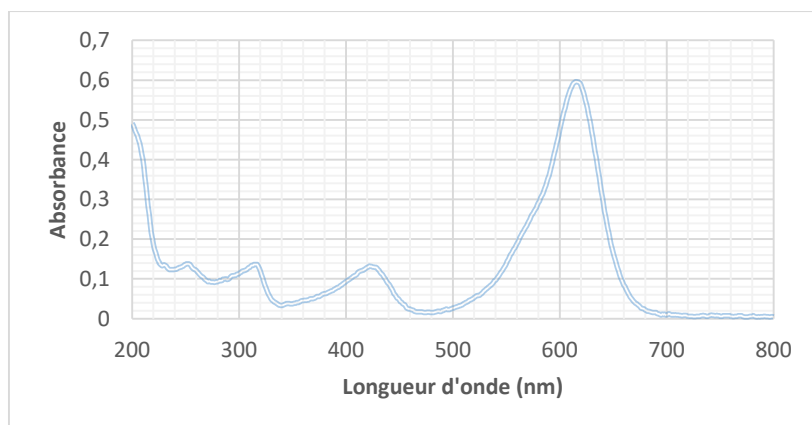


Figure 2. Spectre d'absorption de malachite green.

Mélange de RH-B et MG

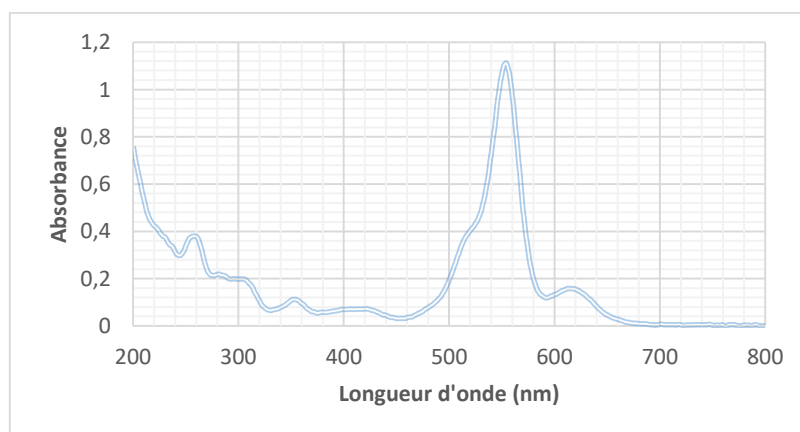


Figure 3. Spectre d'absorption du mélange Rh-B et MG à R = 1.

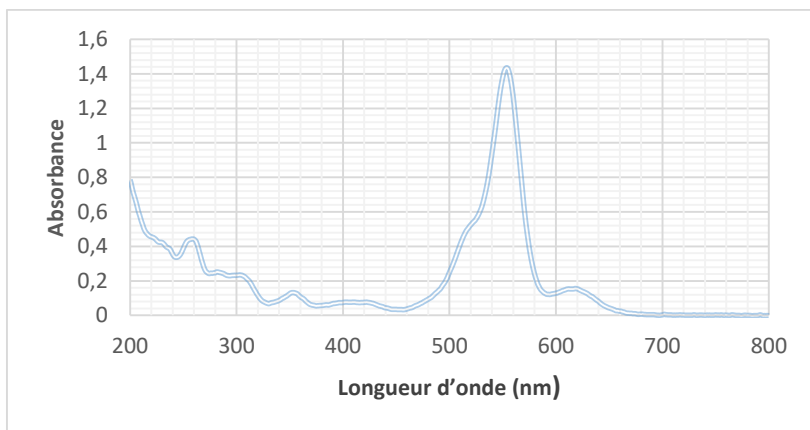


Figure 4. Spectre d'absorption du mélange Rh-B et MG à R = 0,5.

Mélange de RH-B, MG et MV

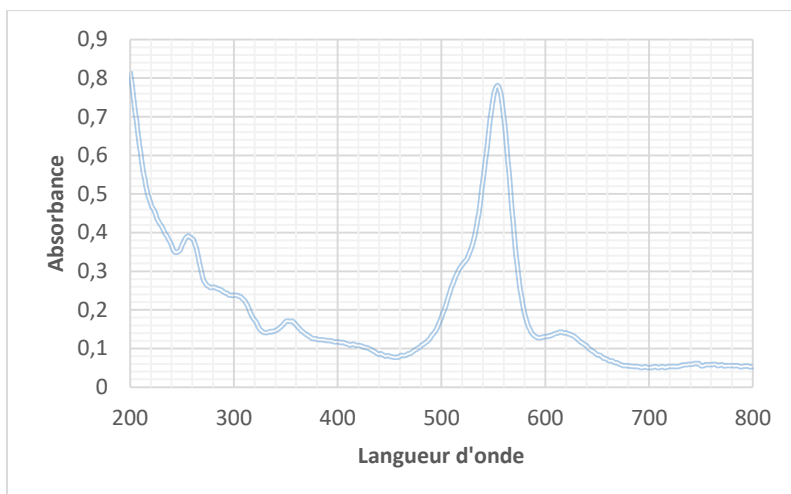


Figure 5. Spectre d'absorption du mélange Rh-B, MG et MV.

Droits d'étalonnage des colorants

Rhodamine B (Rh-B)

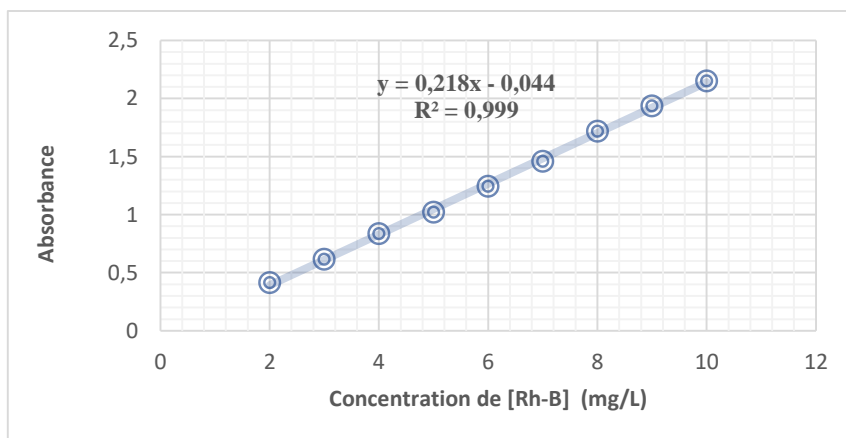


Figure 6. Droite d'étalonnage de Rhodamine B.

Malachite green(MG)

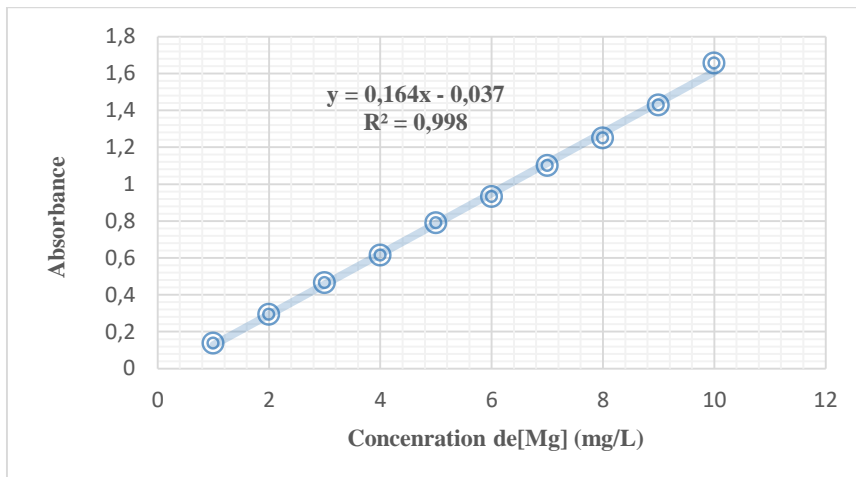


Figure 7. Droite d'étalonnage de Malachite green.

Méthyl violet (MV)

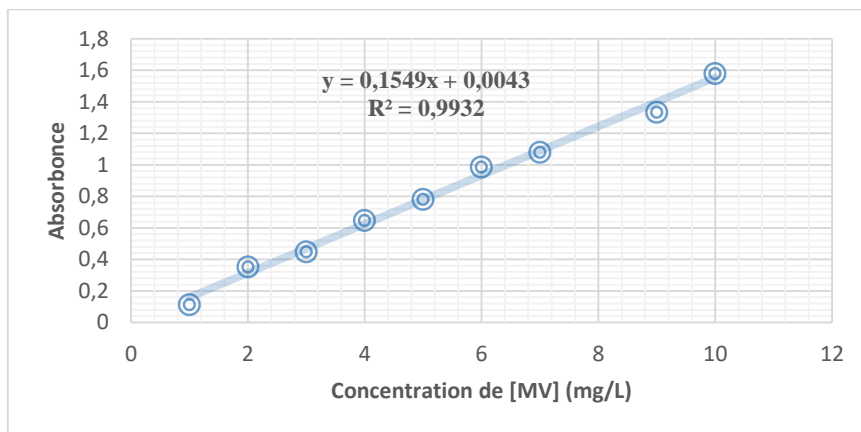


Figure 8. Courbe d'étalonnage du colorant MV.

Mélange Rh-B et MG

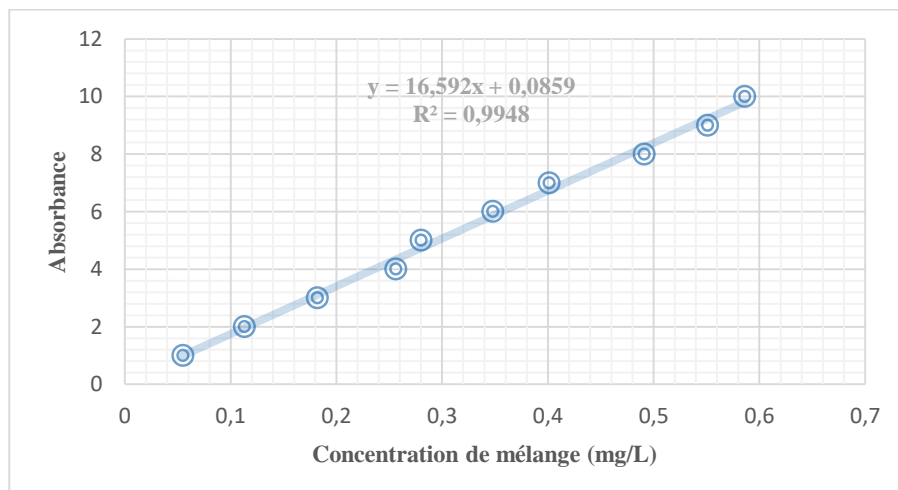


Figure 9. Courbe d'étalonnage de mélange MG et Rh-B à R=1.

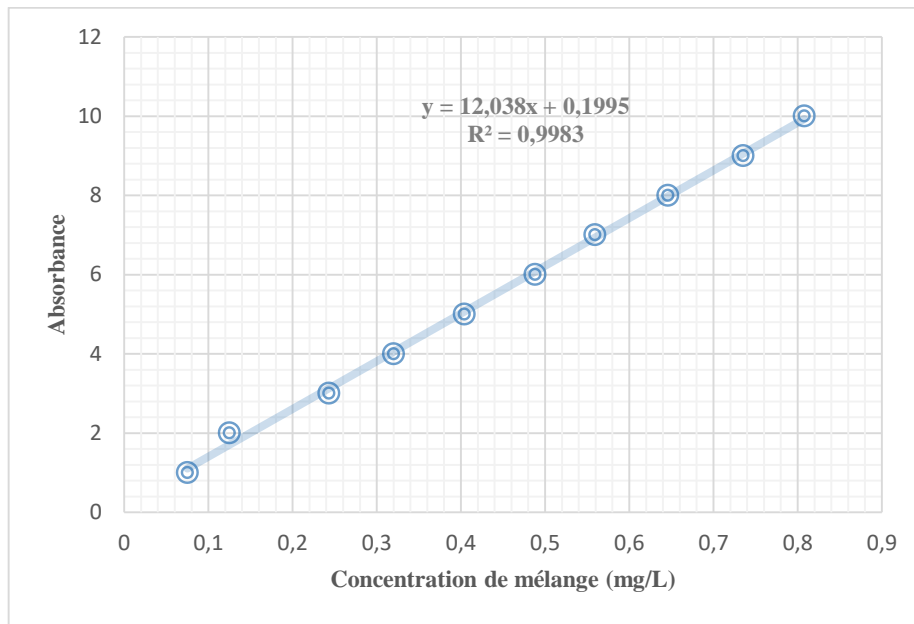


Figure 10. Courbe d'étalonnage de mélange MG et Rh-B à R = 0,5.

Mélange Rh-B, MG et MV

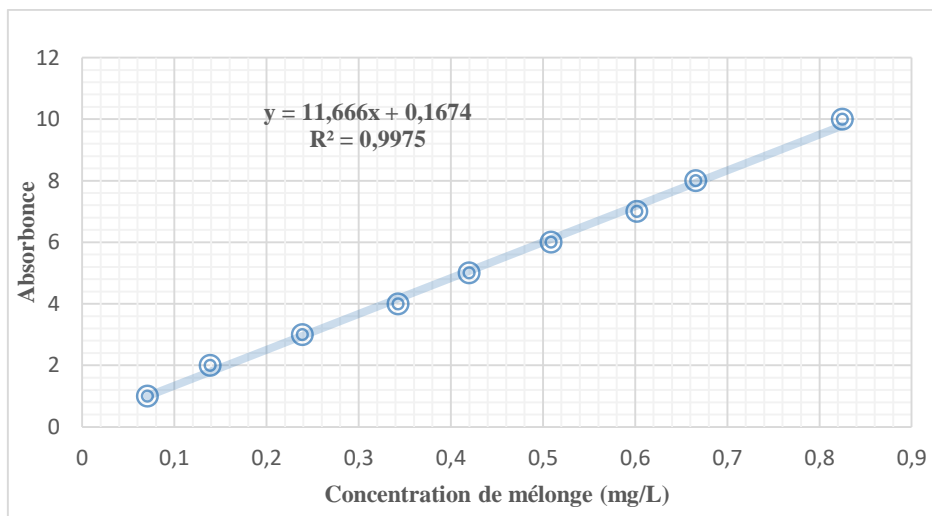


Figure 11. Courbe d'étalonnage de mélange MG, Rh-B et MV.