

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



Mémoire

Présenté par

CHIBANE Fairouz
MEZIANE Dihia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie d'environnement

**Application des plans d'expériences pour la
modélisation de l'extraction du violet de gentiane par
une membrane plastifiée à base de polystyrène activée
par l'acide oléique**

Déposé le 30 /09/2021

Devant le jury:

M M.SAHNOUNE	MCB	UMAO, Bouira	Examineur
M ^{me} L. MANSOURI	MAA	UMAO, Bouira	Examinatrice
M ^{me} S. AITALI	MCB	UMAO, Bouira	Encadrante
M ^{me} S. ZIANI	MCA	UMAO, Bouira	Co-encadrante

Année Universitaire : 2020/2021

REMIRCEMENT

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

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

Nos vifs remerciements vont à Mme S. Ait Ali et Mme S. Ziani nos encadreurs pour leur gentillesse, pour leurs conseils et de nous avoir guidé pas à pas le long dans notre travail.

Nos profonds remerciements vont à nous familles et surtout nos parents qui nous aident sans cesse,

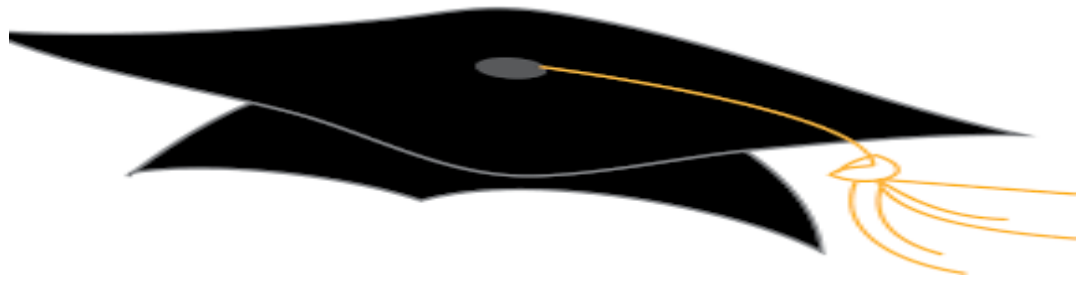
Nous tenons également à remercier les membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail.

Du fond du cœur nous remerciant spécialement Chibane Sonia (cousine de Chibane Fairouz) dans les moments les plus durs, son soutien a été d'une très grande aide pour nous.

Nous adressons nos remerciements également à tous membres de laboratoire, techniciens et ingénieurs avec lesquels nous avons eu le plaisir de travailler.

Enfin, un immense merci à tous nos enseignants de Génie des procédés pour nous avoir formées durant notre formation.

Merci à tous



DEDICACES

Après un long travail ce manuscrit voit enfin le jour, je le dédie :

*À mes chers parents pour les quels Aucun hommage ne ourrait
être à la hauteur de leurs Sacrifices*

*À mes sœurs et ma chère cousine Sonia que le bon dieu
leur prête longue et heureuse vie.*

À toute ma famille Chibane.

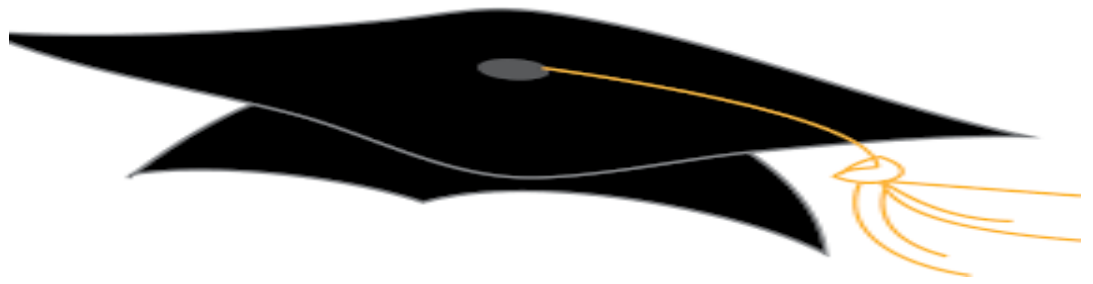
*Et à tous mes amis surtout à la personne la plus précieuse
pour moi qui m'a beaucoup aidé et m'a soutenue tout au long de
mon parcours universitaire.*

*Merci pour tous les encouragements et le soutien que j'ai
trouvé auprès de vous.*

Je vous aime tous.



Fairouz



DEDICACES

Après un long travail ce manuscrit voit enfin le jour, je le dédie :

*À mes chers parents pour les quels Aucun hommage ne
pourrait être à la hauteur de leurs Sacrifices,*

*À mes sœurs et mes frères que le bon dieu leur prête longue et
heureuse vie.*

À toute ma famille Meziane

Et à tous mes amis

*Merci pour tous les encouragements et le soutien que j'ai
trouvé auprès de vous.*

Je vous aime tous.



Dihia

Table des matières

Sommaire

Liste des abreviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I: Revue bibliographique

I. 1. Colorants synthétiques	4
I. 1. 1. Colorants triphénylméthanés	4
I. 1. 2. Violet de gentiane (Violet de méthyle).....	5
I. 1. 3. Domaine d'application du violet de méthyl.....	5
I. 1. 4. Toxicité des colorants triphénylméthanés	5
I. 2. Traitement des eaux contaminées par des colorants.....	6
I. 2. 1. Procédés d'Oxydation Avancée (POAs).....	6
I. 2. 2. Procédés d'Oxydation classique	6
I. 2.3. Méthode biologique	7
I. 2.3.1. Mode de traitement aérobie	7
I. 2.3.2. Mode de traitement anaérobie	7
I. 2. 4. Coagulation–floculation	7
I. 2. 5. Echangeurs d'ions	8
I. 2. 6. Adsorption.....	8
I. 2. 7. Extraction liquide-solide	8
I. 3. Mécanisme d'extraction	9
I. 4. Membranes polymère utilisée dans l'extraction solide liquide	10
I. 4.1. Procédures d'élaboration des membranes par inversion de phases.....	11
I.4.2. Composition d'une membrane polymère.	12
I.4.3. Polystyrène comme polymère de base.....	13
I.5 Travaux d'élimination des polluants par le polystyrène	14
I.6. Cinétique d'extraction de colorant.....	14

I.6.1. Selon la réaction.....	15
I.6.2. Selon la diffusion.....	15
I.7. Synthèse des travaux réalisés dans l'élimination des colorants par des membranes polymères.....	16
Références bibliographiques.....	20

Chapitre II: Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

II .1. Réactifs	26
II. 1. 1. Violet de gentiane.....	26
II. 1. 2. polymère de base : Polystyrène.....	26
II. 1. 3. Extractant : Acide Oléique.....	27
II. 1. 4. Solvant de préparation du polystyrène modifié : Dichlorométhane	27
II. 1. 5 plastifiants : huile de lin.....	28
II. 2. procédures et méthodes d'analyses	28
II. 2. 1. Lavage et nettoyage de polymère.....	28
II. 2. 2. Élaboration des films de polymères.....	29
II. 2. 3. Spectroscopie Infra Rouge	29
II. 2. 4. Diffraction des rayons X (DRX)	30
II. 2. 5. Extraction en système batch.....	30
II.2.6. Spectroscopie UV-Visible	32
Références bibliographiques	33

Chapitre III: Résultats & discussions

III.1. Optimisation du modèle de second degré.....	34
III.1.1. plan d'expérimentation	34
III.1.2. Elaboration du modèle de second degré.....	35
III.1.2.1. Calcul des coefficients du modèle	37
III.1.3. Analyse statistique de l'équation de régression.....	37
III.1.3.1. Vérification de la signification des coefficients	37
III.1.3.2. Vérification de la validation du modèle.....	38
III.1.3.3. Evaluation de la qualité des modèles.....	39
III.2. Exploitation du modèle de second degré	41
III.2.1. Etude des effets principaux et d'interaction	41
III.2.1.1. Effet du rapport de l'extractant (acide oléique) dans la matrice PS-AO.....	41

III.2.1.2. Effet du pH de la solution à traiter.....	41
III.2.1.3. Effet de la concentration initiale en polluant.....	42
III.3. Optimisation du modèle de second degré.....	42
III.4. Caractérisation des membranes à base de polystyrène	44
III.4.1. Spectroscopie Infra Rouge	44
III.4.2. Détection des rayons X (DRX).....	45
III.5. Effet des conditions opératoires sur le processus d'extraction fixés dans la modélisation par les plans d'expériences	46
III.5.1. Effet de temps d'agitation.....	46
III.5.2. Effet de la vitesse d'agitation.....	47
III.6. Etude de la cinétique d'élimination de violet de gentiane par la matrice (PS-AO)....	48
III.6.1. Pseudo premier ordre.....	48
III.6.2. Pseudo second ordre	50
III.6.3. Modèle de diffusion externe	50
Références bibliographiques.....	52
Conclusion générale	53
Annexes A.....	55
Annexes B.....	59
Annexes C.....	60

Liste d'abréviation
Liste des figures
Liste des tableaux

Liste d'abréviation

AO : acide oléique.

DRX : diffraction par des rayons X.

HL : l'huile de lin.

IR : spectroscopie Infra Rouge.

R_{AO/PS} : rapport acide oléique sur le polystyrène.

VG : violet de gentiane.

MV : méthyle violet.

PCC : plan composite centré.

pH : potentiel d'hydrogène.

PS : polystyrène.

q_{e exp}: capacité d'adsorption expérimentale de l'adsorbant (mg/g).

q_{e th}: capacité d'adsorption théorique de l'adsorbant (mg/g).

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Exemple de colorants triphénylméthanes : le Méthyl violet 6B.....	4
Figure I-2 : Structures chimiques du MV (a) 2B et (b) 10B.....	5
Figure I-3 : Biodégradation du cristal violet	6

Chapitre II

Figure II-1 : Film membranaire issu à partir du polystyrène modifié par acide oléique présence de l'huile de lin.....	29
Figure II-2 : Schéma de la procédure d'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO.....	31
Figure II-3 : Courbe d'étalonnage de violet de gentiane à $\lambda=583,5$ nm.....	31

Chapitre III

Figure III-1 : Diagrammes des résidus.....	40
Figure III-2 : Surface de réponse du rendement d'extraction en fonction du pH de la solution et du rapport RAO/PS pour $[VG]_0=55$ mg/l.....	43
Figure III-3 : Courbe d'isoréponses du rendement d'extraction en fonction du pH de la solution et du rapport RAO/PS pour $[VG]_0=55$ mg/l.....	44
Figure III-4 : Comparaison des Spectres IR des membranes à base de polystyrène avant et après extraction du violet de gentiane (VG).....	45
Figure III-5 : Comparaison des Spectres DRX des échantillons ; membrane polystyrène PS, PS-AO avant et après extraction du colorant violet de gentiane (VG)	46
Figure III-6 : Variation du rendement d'extraction du colorant VG en fonction du temps d'agitation à pH=7, T=25°C, $[VG]=50$ ppm, $R_{AO/PS}=1,5$, $V_{agi}=250$ t/min.....	47
Figure III-7 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du colorant VG par la matrice PS-AO à t= 1heure, pH=7, T=25°C, $[VG]=50$ ppm et $R_{AO/PS}=1,5$	48

Figure III-8 : Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO à différentes pH et à une concentration de 55 ppm, $V_{agi}=250t/min$ et une température ambiante	49
Figure III-9 : Représentation linéaire de la cinétique du pseudo second ordre de l'extraction de VG par la matrice PS -AO à différentes pH et à $[VG]= 55$ ppm, $R=1$ et une température ambiante.....	50
Figure III-10 : Représentation linéaire du model de diffusion externe à différents pH, $T=25^{\circ}C$, $[VG]=50ppm$, $R_{AO/PS}=1$, $V_{agi}=250t/min$	51

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I- 1 : Travaux d'extractions effectués par le polystyrène	14
--	----

Chapitre II

Tableau II-1 : Propriétés physique et chimique du violet de gentiane.....	26
Tableau II-2 : Propriétés physiques et chimiques du polystyrène	27
Tableau II-3 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide oléique	27
Tableau II-4 : Propriétés physicochimiques de dichlorométhane	28
Tableau II-5 : Propriétés physiques et chimiques de l'huile de lin	28

Chapitre III

Tableau III-1 : Valeur des paramètres opératoires à différents niveaux.....	34
Tableau III-2 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré ...	36
Tableau III-3 : Valeurs du taux d'extraction au centre de domaine d'étude	36
Tableau III-4 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.....	37
Tableau III-5 : Valeurs des t_j de modèle d'extraction de VG.....	38
Tableau III-6 : Valeurs des erreurs relatives aux frontières du domaine d'études	39
Tableau III-7 : Constantes calculées à partir du modèle pseudo premier ordre	49
Tableau III-8 : Constantes calculées à partir du modèle de diffusion externe.....	50

Introduction générale

Introduction

Au cours de ces dernières décennies, la pollution des ressources en eau par des contaminants émergents a été considérée comme une préoccupation mondiale, en raison des nombreux impacts négatifs causés à la santé humaine et à l'environnement. Les colorants sont classés comme contaminants émergents puisqu'ils se retrouvent dans les eaux de surface qui cumulent l'ensemble des eaux provenant des activités humaines et industrielles [1].

La demande de colorants a considérablement augmenté en raison de la préférence des consommateurs pour les produits pigmentés. Bien qu'il existe une variété de colorants, les colorants naturels ont été remplacés par les colorants synthétiques, car ils ont une plus grande durabilité, une plus grande stabilité et un coût de production bas. Cependant, bon nombre de ces colorants synthétiques peuvent être nocifs pour la santé humaine vu qu'ils présentent des risques toxicologiques lorsqu'ils sont ingérés. Ces composés peuvent aussi déclencher de graves problèmes de santé, en raison de leur potentiel cancérigène, mutagène et tératogène élevé. Ces polluants doivent donc être surveillés et correctement éliminés de l'environnement [2].

Pour cette raison, plusieurs techniques de traitement avancées peuvent être appliquées, telles que : l'adsorption [3], l'électrocoagulation [4], la photocatalyse [5], l'oxydation électrochimique [6] et les procédés membranaires [7], etc. La technologie à base de membrane se distingue comme une alternative potentielle pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses en raison de sa sélectivité élevée, sa simplicité d'utilisation, sa production réduite de déchets et sa durabilité environnementale élevée. Cette technologie a été largement utilisée dans les industries chimiques, pharmaceutiques, biotechnologiques, environnementales et alimentaires à cause de son efficacité par rapport aux méthodes conventionnelles qui génèrent, non seulement, des boues et des résidus supplémentaires au cours de traitement, mais aussi demeurent incapables d'éliminer complètement les colorants, ce qui nécessite la mise en œuvre de traitements secondaires qui engendre automatiquement une hausse du coût [8].

Les membranes polymères à inclusion (PIMs) sont considérées comme les membranes les plus favorables pour les applications de purification de l'eau suite à leur haute résistance mécanique, thermique, chimique et à la corrosion [9].

Les PIMs contiennent une phase liquide transporteur et un plastifiant, et dans certains cas un modificateur. Les composants liquides sont piégés par des interactions chimiques dans une matrice polymère. Le plastifiant améliore la diffusion des solutés par la formation de micro-canaux liquides dans la membrane. Par conséquent, la pertinence des PIMs pour les applications d'assainissement de l'environnement pourrait être limitée en raison des préoccupations concernant la toxicité de certains transporteurs utilisés. Ainsi, il serait intéressant de s'approvisionner en transporteurs alternatifs moins nocifs pour l'environnement.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la préparation des membranes polymères à base de polystyrène activé par un acide Oléique en présence de l'huile de lin comme plastifiant pour assurer la souplesse et la maniabilité de la membrane, afin de pouvoir les utiliser dans l'élimination des colorants cationiques en solution aqueuse, notamment le violet de gentiane.

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons subdivisé ce manuscrit en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre présente une revue bibliographique qui illustre un certain nombre de renseignements sur des généralités relatives aux colorants synthétiques, les méthodes de traitement des eaux contaminées par des colorants, ainsi qu'une synthèse des travaux d'extraction des colorants par des membranes polymères ;
- ✚ Le deuxième chapitre, quant à lui, décrit les dispositifs expérimentaux, les méthodes d'analyse ainsi que les procédures expérimentales utilisées pour la préparation du polystyrène modifié et l'extraction du violet de gentiane ;
- ✚ Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats et discussions relatifs à la caractérisation des films du polystyrène élaborés, les différentes étapes suivies pour l'élaboration du modèle mathématique de simulation du rendement d'extraction de violet de gentiane (VG) par une matrice à base polystyrène modifié par l'acide oléique ainsi que l'étude de la cinétique d'extraction du (VG) en solution aqueuse.

Finalement une conclusion générale est donnée pour résumer les résultats obtenus et les perspectives envisagées.

- [1] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Manager* 90, 2313-2342, (2009).
- [2] E Freitas, D Januário, T. B. Vidovix, N. Camargo, L. Beluci, R. M. Paixão, L. Henrique, B. R. da Silva, N. Cândido Homemb, R. Bergamasco, A. Marquetotti, S,Vieira , Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyesremoval: A review, *Science of the Total Environment* 789, 147-957, (2021).
- [3] A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials, *Journal of Hazardous Material* 150, 364-375, (2008).
- [4] M. Garajehdagh, K. Seyyedi, Removing of the dye pollutant acid red 1 from contaminated waters by electrocoagulation method using a recirculating tubular reactor with punched anode, *Journal of chemistry society pakistan*,50, 191–197, (2019).
- [5] Nguyen, C.H., Tran, M.L., Van Tran, T.T., Juang, R.S., Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites, *Separation and Purification Technology*,232,115-962 (2020).
- [6] S. Cotillas, J. Llanos, P. Cañizares, D.Clematis, G. Cerisola, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive diamond electrochemical oxidation, *Electrochimica Acta*, 263,1-7, (2018).
- [7] S. Aitali, O.Kebiche-Senhadji, F. Hammache, M. Benamor, Equilibrium and kinetic modeling of acid dye removal from aqueous solution by polymer inclusion membrane (PIMs).*Desalination and Water Treatment*, 57, 3708-3719, (2014).
- [8] N. Beluci, C.L. Homem, N.C. Amorim, M.T. Bergamasco, R. Vieira, Biopolymer extracted from *Moringa oleifera* Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces. *Environnemental Technology*, 41, 3069-3080,(2020).
- [9] M. Zahid, A. Rashid, S. Akram, Z. Rehan, W. Razzaq, A comprehensive review on polymeric nano-composite membranes for water treatment, *Journal of Membrane Science and Technology* ,81–20, (2018).

Chapitre I
Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

Cette revue bibliographique illustre un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique du sujet d'étude. Elle s'appuie, dans son contexte, sur des généralités relatives aux colorants synthétiques, les méthodes de traitement des eaux contaminées par des colorants, ainsi qu'une synthèse des travaux d'extraction des colorants par des membranes polymères.

I.1 Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement important de composés organiques présents dans presque tous les domaines de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes sont rejetées dans les eaux usées à différents stades d'application et de préparation. Ces rejets sont constitués de tensioactifs, de composés biocides, de suspensions solides, de dispersants et d'agents mouillants, de colorants et de traces de métaux, et sont toxiques pour la plupart des organismes. A cet effet, l'hétérogénéité de sa composition rend difficile, voire impossible, l'obtention d'un seuil de pollution inférieur ou égal à la norme environnementale imposée par la technologie traditionnelle [1].

I.1.1. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [2]. Ils dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. La figure (I-1) illustre un exemple de colorants triphénylméthanés [3]. La coloration intense des triphénylméthanés provient de son large système conjugué. Au fait, le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée [2].

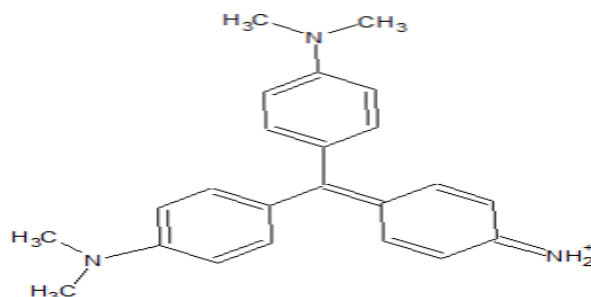


Figure (I-1) : Exemple de colorants triphénylméthanés Le Méthyl violet 6B [3].

I.1.2. Violet de gentiane (Violet de méthyle)

Le Violet de Gentiane ou Violet de méthyle fait partie de la classe des composés organiques intensément colorés ; appelés colorants Triphénylméthanés. Ces derniers constituent un groupe de colorants basiques. C'est un mélange de chlorures de violets 5- et 6-méthylés. (Pentaméthylpa-rarosanine et violet hexaméthylé, appelé Cristal violet. Le Violet de Gentiane présente une bonne solubilité dans l'eau et dans l'alcool. On l'utilise le plus souvent en solution hydro-alcoolique. Il peut se présenter sous ces trois formes ; méthyl violet 2B ($C_{23}H_{26}N^+_3Cl^-$), méthyl violet 6B: ($C_{24}H_{28}N^+_3Cl^-$) et méthyl violet 10B: $C_{25}H_{30}N^+_3Cl^-$. La figure (I-2) montre les structures chimiques des MV.

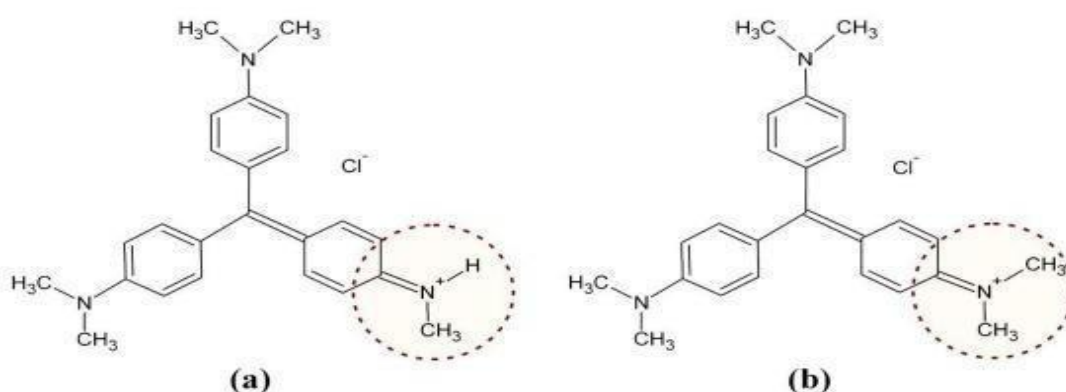


Figure (I-2) : Structures chimiques du MV (a) 2B et (b) 10B [4].

I.1.3. Domaine d'application du violet de méthyl

Ces colorants sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [5, 6]. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie de textile, on les retrouve également dans le domaine médical, c'est l'ingrédient actif de la coloration biologique de Gram pour la classification des bactéries et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [7, 8].

I.1.4. Toxicité des colorants triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [8]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. Par exemple le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol (figure I-3). Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines

cancérigènes et mutagènes. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ [9].

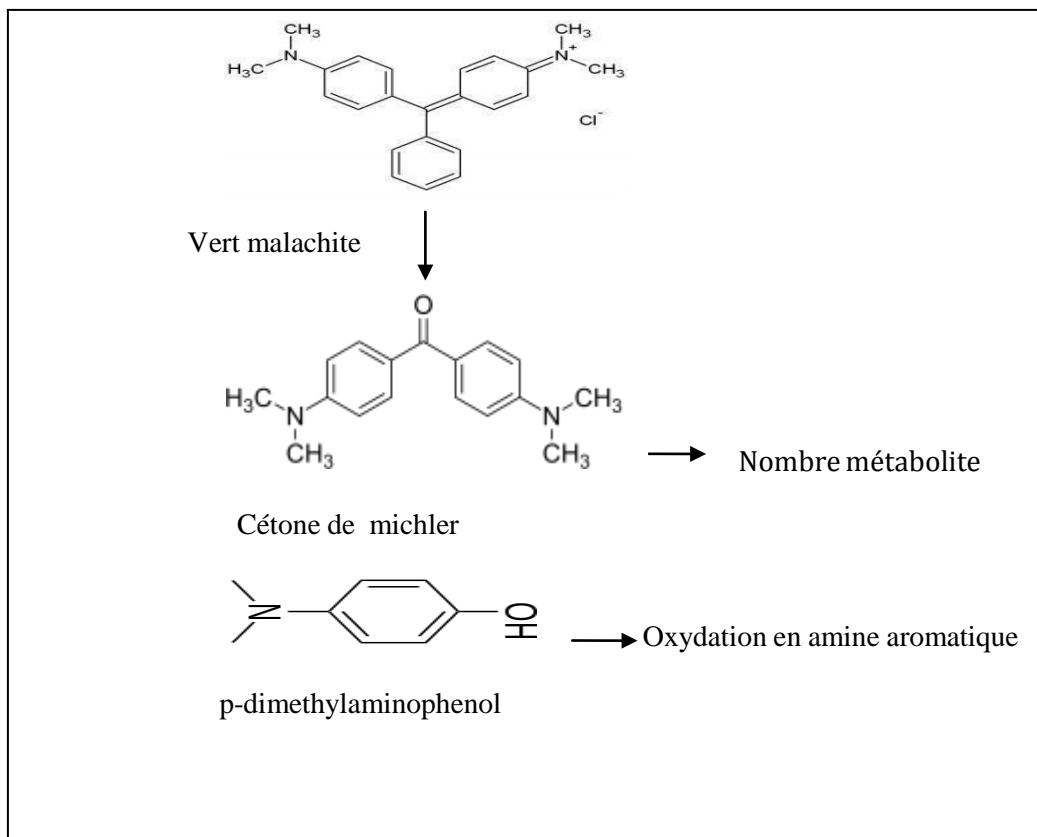


Figure (I-3): Biodégradation du cristal violet [9].

I.2. Traitement des eaux contaminées par des colorants

Nombreux procédés de purification des eaux contaminées par des colorants ont été développés à l'échelle laboratoire et appliqués à l'échelle industrielle. Quelques uns des plus relativement facile à mettre en œuvre sont cités dans ce qui s'en suit.

I.2.1. Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Dans l'optique de limiter la pollution de l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancés (POAs) qui sont basés sur la génération de radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$. Ces radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques réfractaires, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels [10].

I.2.2. Procédés d'Oxydation classique

Le procédé d'oxydation classique consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants. En outre l'utilisation des agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous-produits cancérigène pour l'homme [11].

I.2.3. Méthode biologique

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes. Ce traitement biologique se fait par deux modes :

I.2.3.1. Mode de traitement aérobie

Ce traitement se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette opération se caractérise par une efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation [12.13].

I.2.3.2. Mode de traitement anaérobie

Ce mode est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce mode de traitement présente une efficacité important pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevé. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxiques que les composés initiaux [14].

I.2.4. Coagulation-floculation

Dans la coagulation-floculation, des particules colloïdales ou de fines matières solides en suspension sont d'abords déstabilisées par un coagulant puis transformées en substances plus distinctes et séparables (flocs) par l'ajout d'un floculant. Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration, puis déchargés [15]

Ces procédés ont obtenu des résultats satisfaisants pour le traitement des eaux usées textiles contenant des colorants de cuve, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, les colorants azoïques, les colorants acides et les colorants basiques. De plus, la floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants hautement solubles dans l'eau. Enfin, ces procédés engendrent la formation de grandes quantités de boues ; leur réutilisation reste la seule issue, mais des investissements supplémentaires sont nécessaires pour les régénérer [16].

I.2.5. Echangeurs d'ions

Un échangeur d'ions est un matériau granulaire organique ou minéral insoluble sur lequel sont fixés des groupements fonctionnels échangeurs d'ions. L'échange d'ions consiste alors à remplacer par permutation les ions présents dans la solution au contact du support de traitement par ceux fixés sur les groupements fonctionnels. Cette permutation permet de modifier la composition du liquide au contact de l'échangeur et de réaliser ainsi le traitement.

Le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds en solutions dilués, La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté [17]. Cette méthode présente une bonne efficacité vis-à-vis des colorants acides par des échangeurs anionique, à titre d'exemple, l'élimination de l'orange acide par une résine échangeuse d'ions Amberlite IRA95 [18].

I.2.6. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans les effluents aussi bien liquide que gazeux. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide adsorbant [10]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption, à titre d'exemple, l'adsorption du jaune bézacryl sur le roseau [19].

I.2.7. Extraction liquide-solide

La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques en solutions aqueuses.

Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique et l'extraction liquide-liquide, mais elle assure aussi une meilleure distribution des molécules extraites, entre les phases liquide et solide. Cette méthode consiste à mettre une solution aqueuse (à pH donné) contenant des ions métalliques ou organiques à séparer ou à extraire en contact avec une quantité d'un solide fonctionnel. L'extraction se fait par un échange d'ions entre le complexant (extractant) et la molécule à extraire. Le mélange est soumis à une agitation pendant un temps bien déterminé et à une température donnée. L'évolution de la concentration du polluant de la phase à traiter est suivie en fonction de temps [20].

I.3. Mécanisme d'extraction

Selon les propriétés chimiques de l'extractant, son mode d'action et la nature des interactions entre le soluté et l'extractant, plusieurs phénomènes peuvent être distingués lors d'une extraction :

a. Extraction par solvation

C'est une extraction qui se repose sur une solvation d'une espèce moléculaire dans la matrice polymérique. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les composés solvatants les plus utilisés sont les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO) et le phosphate de tributyl (TBP). Le composé solvatant possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. Cet échange s'exprime selon l'équation suivante [21]:



\overline{MX} : représente le sel à extraire dissout dans la phase aqueuse en présence de l'anion X^{-} ;

n : nombre de molécules de transporteur nécessaire à l'extraction d'un seul cation ;

\overline{M} : le complexe formé entre le transporteur et le sel extrait par le polymère modifié.

b. Extraction par échange de cations

Appelée aussi extraction par formation de complexe, ou certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organo solubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques (D2EHPA ; acide di (2- éthylhexyl) phosphorique). L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant [22] :



HR : l'extractant (transporteur) acide en phase organique ;

MR_m : le complexe d'extraction d'une espèce cationique par l'extractant acide.

c. Extraction par échange d'anions

L'extractant est sous forme d'un cation organique permettant le passage du métal sous forme métallo anionique dans la phase organique (membranaire). Divers sels organiques (sels d'ammonium, ...) échangent leur contre ion (chlorure, sulfate, ...) contre des anions à extraire de la phase aqueuse. Pour former des paires d'ions, comme exemple d'extraction par l'Aliquat 336. [22] ;

d. Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvants. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublet électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges, le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination [23].

I.4. Membranes polymère utilisée dans l'extraction solide liquide

Une membrane est une couche mince de matière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, constituée essentiellement d'une phase organique (diluante /transporteur) piégé dans une matrice polymère plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié. Ce mécanisme empêche ainsi la dispersion et le relargage de la phase organique (transporteur) vers les deux phases aqueuses adjacentes, ce qui confère une meilleure stabilité à la membrane. Cette membrane permet la fixation ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange et/ou entre les deux milieux qu'elle sépare [24].

I.4.1. Procédures d'élaboration des membranes par inversion de phases

L'inversion de phase est un procédé par lequel un polymère est transformé d'une façon contrôlée d'un état liquide à un état solide. La solidification est très souvent initiée par la transition d'un seul état liquide en deux liquides (démixtion liquide-liquide). À une certaine étape pendant la séparation de phase, une des phases liquides (la phase riche en polymère) se solidifiera de sorte qu'une matrice solide soit formée. En contrôlant l'étape initiale de la transition de phase, la morphologie de la membrane peut être contrôlée c'est à dire des membranes poreuses comme non poreuses peuvent être préparées [25,26].

La méthode d'inversion de phase est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion [27].

a. Précipitation par évaporation du solvant

Un film d'une solution, qui contient un polymère et un solvant, est étendu sur un support et placé dans une atmosphère inerte. La formation de la membrane survient lorsqu'il y a solidification du polymère suite à l'évaporation du solvant [28]. C'est la technique qui est utilisée pour la préparation des membranes à base de polystyrène dans ce travail ;

b. Précipitation à partir de la phase vapeur

Un film d'une solution, qui contient un polymère et un solvant, est placé dans une atmosphère constituée de la vapeur saturée d'un non-solvant avec le solvant de la solution. Le non-solvant est une substance dans laquelle le polymère est insoluble. Puisque l'atmosphère est saturée en solvant, le solvant présent dans le film ne peut s'évaporer. Cependant, comme il n'y a pas de non-solvant dans le film, celui-ci diffuse à travers le film et provoque éventuellement la précipitation du polymère et ainsi la formation de la membrane [28];

c. Précipitation par évaporation contrôlée

Dans cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non solvant (le mélange agit comme solvant pour le polymère). Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son évaporation provoque une augmentation

de la concentration en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane [29] ;

d. Précipitation thermique

Ce procédé permet la préparation de membranes à partir d'un système binaire constitué d'un polymère et d'un diluant. Le point de départ est une solution de polymère homogène à température élevée. Cette solution est alors déposée sur un support et ensuite refroidie afin d'induire une séparation de phase et une solidification. Le diluant, emprisonné dans la matrice polymère lors de la séparation de phase et la solidification, peut ensuite être éliminé par extraction avec un solvant et ceci afin d'obtenir des membranes de microfiltration [30] ;

e. Précipitation par immersion

Une solution qui contient un polymère, un solvant et dans certains cas un non solvant, est étendue sur un support. Elle est par la suite immergée dans un bain de coagulation qui contient un non-solvant. La formation de la membrane survient lorsque le solvant quitte le film de solution vers le bain de coagulation et cause ainsi la précipitation du polymère. Le transfert du solvant du film vers le bain de coagulation a lieu car le solvant est très soluble dans le non-solvant. Parmi les différentes variantes de la méthode d'inversion de phase, la précipitation par immersion est celle qui est le plus couramment appliquée [29].

I.4.2. Composition d'une membrane polymère

Une membrane polymère plastifiée se compose de trois constituants :

- ✿ Un polymère de base thermoplastique pour promouvoir la tenue mécanique de la membrane [31]. Il constitue le matériau de base servant de support pour le transporteur. Les deux polymères de base les plus utilisés dans l'élaboration de ces membranes sont le triacétate de cellulose TAC [32] et le chlorure de polyvinyle PVC [33, 35] Ce choix revient au fait de leur compatibilité avec une variété de transporteurs commerciaux. Récemment, la recherche s'est penchée sur des polymères plus sains, utilisés dans l'agroalimentaire, le cas du polystyrène (PS) [36] et le chitosane [37] ;
- ✿ Un plastifiant qui augmente la distance entre les molécules du polymère de base ce qui diminue les forces d'interaction entre elles et fournit une certaine

élasticité pour la membrane. Il doit aussi assurer une solubilité suffisante de l'extractant utilisé et une mobilité suffisante du complexe soluté-transporteur durant le transport. Les deux caractéristiques physiques du plastifiant qui influencent le plus les flux de transport sont la constante diélectrique (ϵ) et la viscosité (η). Les plastifiants les plus utilisés dans l'élaboration des MPP sont le 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) [38]. et le 2-nitrophényl pentyl éther (2-NPPE) [28] ;

- ✱ Un complexant (transporteur) : l'extraction par les membranes polymères plastifiées est généralement accompli par un transporteur qui est essentiellement un agent complexant, un échangeur d'ions, le complexe transporteur, métal formé se fixe dans la membrane et facilite le transport d'ions métalliques à travers cette dernière [29]. Les réactions chimiques entraînées dans le transport par les membranes polymères à inclusion sont les mêmes que celles de l'extraction par solvant. Les transporteurs utilisés dans ces membranes sont généralement commerciaux, ils peuvent être basiques, acides, ou neutres.

I.4.3. Polystyrène comme polymère de base

Le polystyrène est obtenu par polymérisation du styrène. Le styrène est, quant à lui, un produit de raffinage du pétrole. Le polystyrène peut être mélangé à un gaz pour créer un matériau très léger. Trois types de polystyrène peuvent être distingués :

- ❖ Polystyrène cristal est nommé pour son aspect transparent ;
- ❖ Polystyrène choc caractérisé par l'ajout de plastifiant ou de caoutchouc ;
- ❖ Polystyrène expansé ou obtenu à partir d'un mélange de polystyrène et de gaz, il permet d'obtenir un matériau blanc et léger.

Le polystyrène standard est caractérisé par une fragilité et un module de Young élevé. Ce qui ne lui confère pas la possibilité d'être utilisé à des températures aussi basses que $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sa stabilité dimensionnelle est excellente. Le polystyrène cristal est surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts, crème fraîche, desserts lactés) et les gobelets pour distributeurs automatiques. Pendant que, le polystyrène expansé (PSE) intervient dans la fabrication des barquettes et des matériaux de calage (électro- ménager) ou la coque des téléviseurs [39].

I.5. Travaux d'élimination des polluants par le polystyrène

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

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

Références	Complexant /extractant	Eléments retenus, ou extraits
C. Lou et al. [40]	dibutylphthalate (DBP) et sodium dodecylsulfonate (SDS)	Les colorants dispersés (jaune1, 9 et 49, orange 1 et 3, rouge 17 et marron 1)
R.S. ZHAO et al. [41]	β -Cyclodextrine	Colorant rhodamine B
R. Ahmad et al. [42]	Alumine	Colorant d'amarante
A.M. Al-Sabagh et al. [43]	Sulfate d'acétyle	Colorant Rouge Congo
H.Boukhalifa et al. [44]	P, P'-di (2-éthylhexyle) acide méthylène diphosphonique (DIPEX)	Acide plutonium(IV)
A.B. Kanagare et al. [45]	N, N, N', N'-tétra- (2-éthylhexyl) thiodiglycolamide	Palladium (Pd)
J. Ríos-Gómez et al. [46]	Papier filtre	Anti inflammatoire Méthadone
M. F. Bari et al. [47]	Cyanex 272	Métaux lourds Cu (II), Zn (II), Fe (III) et Ni (II)

I.6. Cinétique d'extraction de colorant

En général, le mécanisme d'élimination des colorants par adsorption ou bien extractionsur un matériau peut être supposé inclure les quatre étapes suivantes [48] :

- 1. Diffusion libre en volume :** la migration du colorant de la solution vers la surface de la membrane ;
- 2. Diffusion dans le film :** la diffusion du colorant de la couche limite à la surface de la membrane ;

3. **Diffusion dans les pores ou diffusion intra-particulaire** : le transport du colorant à la surface vers l'intérieur des pores de la membrane ;
4. **Réaction chimique** : adsorption du colorant sur un site actif de la surface du matériau par échange d'ion, complexation et / ou chélation.

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

I.6.1. Selon la réaction

On trouve le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo second ordre.

- Le modèle de pseudo premier ordre (Lagergren) [49], basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide-solide. Il est généralement applicable durant les 30 premières minutes du phénomène d'adsorption. Ce modèle peut être exprimé selon l'équation.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. I - 3})$$

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

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1}),

q_t (mg/g) : capacité d'adsorption à l'instant t .

- Le modèle de pseudo second ordre est également basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption [50]. L'expression du modèle de pseudo second ordre est la suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. I - 4})$$

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

I.6.2. Selon la diffusion

Il y a deux modèles : diffusion externe et diffusion interne ou intra-particulaire

- La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La

possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire qui s'exprime par l'équation suivante [51].

$$q_t = k_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{Eq. I - 5})$$

Avec :

k_{id} : constante de diffusion intra-particule de Weber en (mg/g min^{1/2}) ;

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

La représentation de q_t en fonction de $t^{\frac{1}{2}}$ permet de calculer la constante de vitesse k_{id} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

- La diffusion externe pour que la diffusion externe des espèces soit l'étape limitante, les résultats de l'extraction d'une molécule par un extractant incorporé dans un polymère doivent être présentés par cette équation :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{Eq. I - 6})$$

Avec :

C_t : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

C_e : concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L) ;

K_f : coefficient de diffusion externe (cm.s⁻¹) ;

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

I.7. Synthèse des travaux réalisés dans l'élimination des colorants par des membranes polymères

La technique membranaire est l'une des techniques les plus utilisées dans l'élimination des polluants métalliques et organique notamment les colorants synthétiques. Dans ce qui suit, nous présentons quelques travaux d'éliminations des colorants par des membranes polymères. Minhas et al. [52] ont étudié l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par des membranes élaborées à base de triacétate de cellulose (CTA) dans lequel est incorporé du calix-4-arene (EDC) comme transporteur et l'éther 2- nitrophényl octylique (2-NPOE) comme plastifiant. L'efficacité d'extraction par la matrice (EDC-CTA) synthétisée a été optimisée en faisant varier le

PH des phases source et réceptrice, la température, la vitesse d'agitation et la concentration d'EDC et de colorant, tout en utilisant BM comme colorant cationique modèle. Un rendement de 90 % d'extraction est atteint dans des conditions optimisées. L'efficacité d'extraction par l'EDC-PIM est restée similaire après dix cycles consécutifs, ce qui lui confère une bonne stabilité et un potentiel de réutilisation dans le contexte d'applications industrielles et économiques. Enfin, l'EDC-PIM synthétisé a été utilisé pour l'extraction sélective de deux colorants cationiques le rouge basique et le bleu du nil dans les conditions optimisées à partir des effluents industriels réels. L'efficacité d'extraction de l'EDC-PIM était reproductible dans tous les cas. La réutilisabilité et la stabilité de l'EDC-PIM en font un excellent candidat pour récupérer les colorants cationiques des effluents industriels.

Le même polymère de base a été exploité pour préparer des membranes destinées à l'extraction et la séparation de la rhodamine B et du bleu de méthylène en mélange [28]. L'extraction de ces colorants individuellement, dans les conditions optimales, a donné des efficacités d'ordre de 93 % et 97 % pour MB et RB respectivement. La différence des résultats obtenus pour les deux colorants à pH=2: $E = 18,7\%$ pour le BM et $E = 82,4\%$ pour RB, a été exploitée dans un mélange contenant les deux colorants cationiques pour l'extraction sélective de RB et BM à pH 2. Dans cette étude, Les formules des complexes extraits par les PIM ont été déterminées par la méthode des pentes. Le transport individuel de RB et BM montre un meilleur transport du BM comparé à RB avec une accumulation plus importante de ce dernier sur la membrane. La séparation de ces deux colorants en solution, montre une bonne séparation avec une accumulation totale de la RB sur la membrane séparatrice.

Un autre polymère de base qui est le PVC a été employé par Ling et al. [53] pour l'extraction de vert malachite (MG), à partir d'une solution aqueuse, par des membranes composées de poly(chlorure de vinyle) (PVC) comme polymère de base, de phosphate de bis-(2-éthylhexyle) B2EHP comme agent d'extraction et de phtalate de dioctyle (DOP) comme plastifiant. La matrice PVC- B2HPA est employée dans l'élimination de MG, après optimisation de la composition de la membrane, les résultats ont montré que le pourcentage d'extraction atteint était $> 98\%$ et $> 96\%$ pour des concentrations en colorant de 50 et 100 mg.L⁻¹ respectivement.

L'élimination des colorants acides par le même type de membrane a été étudiée par Aitali et al. [27]. Dans cette étude, des membranes (PIM) constituées de triacétate de

cellulose (CTA) comme polymère de base, d'éther octylique de 2-nitrophényle comme plastifiant et de chlorure de tricaprilméthylammonium (Aliquat 336) comme transporteur, ont été utilisées pour éliminer les colorants acides (acide rouge bordeaux et éryonyle jaune) à partir d'une solution aqueuse. L'efficacité d'extraction a été étudiée dans diverses conditions expérimentales, telles que le pH de la solution aqueuse (2–9), la concentration d'extractant dans la membrane (5–30 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$), la concentration initiale de colorant (50–250 ppm) et la vitesse d'agitation (250 à 400 tr/min). Dans les conditions expérimentales optimisées, 99% des colorants ont été extraits. Les données cinétiques ont été évaluées en utilisant le modèle de pseudo première, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats de l'étude cinétique ont révélé que le processus d'élimination du colorant acide par les PIM est décrit par un modèle de pseudo-second ordre.

En utilisant les membranes polymères supportés (SLM) par un acide organophosphorée D2EHPA, l'équipe de Hajarabeevi et al. [54] a effectué le transport des colorants cationiques méthyl violet et rhodamine B à partir d'une solution aqueuse de colorant synthétique. Les paramètres affectant le transport des colorants ont été déterminés. L'extraction a été réalisée à partir de la phase d'alimentation aqueuse à $\text{pH} = 4 \pm 0,2$ vers une phase d'extraction plus acide d'acide acétique (AcOH) à $\text{pH} = 2,5$. Le gradient de concentrations en H^+ entre l'alimentation et la phase réceptrice était la principale force motrice du transfert de masse dans ce système. L'influence de divers paramètres tels que le pH de la phase d'alimentation, la concentration de la phase d'extraction, la concentration du D2EHPA, la vitesse d'agitation et la concentration des colorants sur l'efficacité d'extraction a été étudiée. La cinétique du transport a également été étudiée. Les conditions optimales de transport sont la phase d'alimentation à $\text{pH} = 4 \pm 0,2$, l'acide acétique comme phase réceptrice à $\text{pH} = 2,5$, la vitesse d'agitation à 600 tour/min. La récupération maximale dans ces conditions optimales a été estimée à 94,2% pour le violet de méthyle et à 90,0% pour la rhodamine B.

Afin de prévenir toute pollution secondaire qui peut survenir des traitements par des procédés membranaires, Hajarabeevi et al. [54] ont utilisé comme transporteur des liquides ioniques. Dans leur étude, des membranes polymère à inclusion ont été préparées via une séparation de phase induite par un non-solvant (NIPS) en utilisant du polyéthersulfone (PES) chargé d'un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-

méthylimidazolium ([BMIM] [PF6]). Des PIM poreux hydrophiles avec une morphologie contrôlée ont été obtenus et testés pour l'élimination du bleu réactif 19 (RB19) en tant que colorant anionique modèle. L'efficacité d'adsorption du colorant dépend de plusieurs paramètres, à savoir le pH, le temps de contact, la concentration de colorant et le poids d'adsorbant (PIM). Les valeurs optimales de ces paramètres ont été optimisées par un plan composite centré (CCD). Les conditions optimales obtenues à partir des données de surface de réponse sont : une concentration [BMIM] [PF6] de 10,7 % en poids, un pH = 3, une concentration en colorant RB19 égale à 10 ppm et une masse de PIM égale à 0,055 mg. Le pourcentage d'extraction optimale de B19 (69,2 %) était en accord avec celui prédit par le modèle CCD (71,7 %). [55].

- [1] B. Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, (2015).
- [2] A. Benosman, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, Algérie, (2011).
- [3] N. Lamri, Elimination du colorant organique II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2010).
- [4] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, 2nd Edition. Wenham, (1991).
- [5] A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials, Journal of Hazardous Materials, 150, 364-375, (2008).
- [6] J. Pal, M. Deb, D. Deshmukh, B. Sen, Microwave-assisted synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic degradation of methyl violet in aqueous solution, Applied Nanoscience, 4, 61-65, (2014).
- [7] M. Esteva, A.M. Ruiz, A. M. Stoka, Trypanosoma cruzi: methoprene is a potent agent to sterilize blood infected with trypomastigotes, Experimental Parasitology, 100, 248- 251, (2002).
- [8] A. Ala, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, (2009).
- [9] N. Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, (2011).
- [10] S. dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université de Yaounde I, Camerone (2014).

- [11] 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, Université de Nice-Sophia Antipolis, France, (2016).
- [12] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, The adsorption of dyes on activated sludge. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 94, 71-76, (1978).
- [13] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Research*, 28, 1051-1057, (1994).
- [14] E.J. Weber, N. Lee Wolfe, Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental toxicology and chemistry*, 6, 911- 919, (1987).
- [15] N.H. Abdelkader, Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO₃) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, (2015).
- [16] N. Berkane, Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, (2019).
- [17] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2013).
- [18] M. Greluk, Z. Hubicki, Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958, *Desalination*, 278, 219-226, (2011).
- [19] F. Boudrahem, A. Soualah, F. Aissani, Élimination du colorant jaune basique des solutions aqueuses par sorption sur le roseau en tant qu'adsorbant, *Dessalement et Traitement de l'Eau*, 54, 1-8, (2014).
- [20] Y. Kaho, Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Thèse de Doctorat, Ecole centrale des arts et manufactures, Paris, France, (2013).

- [21] S. Rachel, Simulations par dynamique moléculaire de la solvataion et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes. Application à l'hypothèse TATB et à l'extraction liquide/liquide de cations par le CO₂ supercritique, Thèse de Doctorat, l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, (2001).
- [22] M. Julie, Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique, Thèse de Doctorat, L'université pierre et marie curie ,France, (2012).
- [23] S. El Mustapha, Modalisation de l'extraction de cuivre et du cobalt en milieu chlorure par le chlorure de tri-iso-octylammonium, Thèse de Doctorat, Université des Sciences Technique de Lille Flandres-Artois, France, (1989).
- [24] P. Jean-Claude, Chimie des complexants et environnement, Rapport du groupe de travail de la mission, CEA R 5810 France, (1998).
- [25] F. Harrlekas, Couplage des procédés Membranaire aux techniques physicochimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Université Cadi Ayad Marrakech, Maroc, (2008).
- [26] F. Bosc, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photo catalytiques et mes structurées à base de TiO₂ anatase. Université Montpellier II, France, (2004).
- [27] I. pinnau, B. Freeman, Formation and modification of polymeric membranes: Overview, Membranes Formation and Modification, 283, 310-319, (2006).
- [28] I. Aitkhaldoun, Optimisation du transport des cations Cu(ii), Zn(ii) et Cd(ii) par le tri-n-butylphosphate (tbp) à travers les membranes d'affinité, Memoire de magister, Universite Mouloud Mammeri , TIZI-OUZOU, Algérie, (2011).
- [29] S. Aitali, Transport facilité de solutés organiques par des membranes d'affinité, Thèse de Doctorat, Université A. Mira- Bejaia, Algérie, (2016).
- [30] I. Pinnau, B. Freeman, Formation and modification of polymeric membranes: Overview, Membranes Formation and Modification, 283, 310-319, (2006).

- [31] L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3- phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier , *Journal of Membrane Science*, 325, 605-611, (2008).
- [32]] S. Aitali, O. Kebbiche-Senhadji, L. Mansouri, M. Benamor, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering* 33 38 – 46, (2012).
- [33] S. Aitali, O.Kebiche-Senhadji, F. Hammache, M. Benamor , Equilibrium and kinetic modeling of acid dye removal from aqueous solutio n by polymer inclusion membrane (PIMs). *Desalination and Water Treatment*, 57, 3708-3719, (2014).
- [34] S. Aitali , O. Kebiche-Senhadji, M. Benamor, Performance of an acidic extractant (D2EHPA) incorporated in IM used for extraction and separation of Methylene Blue and Rhodamin B, *Membrane Water Treatment*, 7, 521-537, (2016).
- [35] A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, Mechanism of supported liquid membrane degradation-emulsion formation, *Journal of Membrane Science*, 67, 133-148, (1992).
- [36] X. Xiong, M. Inês, G.S. Almeida, S. S. Tony ,G. S. Robert W. Cattrall Spas, D. Kolev, The potential of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene triblock co- polymer as a base-polymer of polymer inclusion membranes (PIMs), *Separation and Purification Technology*, 229, 115-122, (2019).
- [37] P. Chunyao, L. Tao, L. Xu,Yan Y. Long, G. Cui, X. Wang, Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal international *Journal of Biological Macromolecules*, 106, 768-774, (2018).
- [38] H.G. Nowier, N. El-Said, H.F. Aly, Carrier-mediated transport of toxic elements through liquid membranes transport of Cd (II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP/cyclohexane, *Journal of Membrane Science*, 177, 41-47, (2000).
- [39] M. Carrega, *Aide-mémoire Matières plastiques*, 2^{ème} Edition, (2009).

- [40] L. Chaoyan, W. Can, Z. Kai, G. Dandan, Lei Jiang, L. Yang, Z. Yan, Graphene-coated polystyrene-divinylbenzene dispersive solid-phase extraction coupled with supercritical fluid chromatography for the rapid determination of 10 allergenic disperse dyes in industrial wastewater samples, *Journal of Chromatography*, 550, 45-56, (2018) .
- [41] R.S. Zhao, X.J. Kang, J.J. Deng, Preparation of β -Cyclodextrin modified Polystyrene Nanofiber and Its Application in the Extraction of Rhodamine B, *International Conference on Materials Science and Engineering Application (ICMSEA) and International Conference on Mechanics, Civil Engineering and Building Materials*, 6, 978-985, (2017).
- [42] A. Rais, K. Rajeev, Adsorption of Amaranth Dye onto Alumina Reinforced Polystyrene, *Clean – Soil, Air, Water, Journal of recommendation service*, 39, 74–82, (2011).
- [43] A.M. Al-Sabagh, Y.M. Moustafa, A. Hamdy, H.M. Killa, R.T.M. Ghanem, R.E. Morsi, Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption, *Egyptian Journal of Petroleum*, 27, 403-4013, (2018).
- [44] B. Hakim, D.S. Peterson, E. R. Gonzales, C.L. Tulley-Cordova, S. Tarimala, S.D. Ware, Extraction of plutonium using DIPEX immobilized in polystyrenethin films, *Reactive and Functional Polymers*, 113, 31–39, (2017).
- [45] A.B. Kanagare, K.K. Singh, K.K. Bairwa, R. Ruhela, V.S. Shinde, M. Kumar, A.K. Singh, Dithiodiglycolamide impregnated xad-16 beads for separation and recovery of palladium from acidic waster, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 5400-5406, (2013).
- [46] J. R. Gómez, R. Lucena, S. Cárdenas, Supported polystyrene membranes for thin film microextraction, *Microchemical Journal* 133, 90–95, (2017).
- [47] M.F. Bari, M.S. Hossain, I.M. Mujtaba, Jd. ShamsulBaharin, H. Kamaruddin, Simultaneous extraction and separation of Cu (II), Zn (II), Fe (III) and Ni (II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 95, 308–315, (2009).

- [48] J.L. Cortina, N. Miralle, M. Angular, Solvent impregnated resins containinigi (2-ethylhexyl) phosphoric acid .study of the distribution equilibria of Zinc(II), Cu(II) and Cd(II), Solvent Extraction ion Exchange,12, 371-391,(1994).
- [49]J.L. Cortina, R.M. Kautzmann, R. Gliese, C.H. Sampaio, Extraction studies of aurocyanide using Macronet adsorbents: physico-chemical characterization, Reactive and Functional Polymer, 60, 97–107, (2004).
- [50] J.L. Liberti, R. Passino, Mass transfer and kinetics of ion exchange, ion exchange and solvent extraction, Dekker, New York, (1977).
- [51] S. S. Herodez, M. Hadolinb, M. Skergeta and Z. Knez, Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves, Food Chemistry, 80, 275–282, (2003).
- [52] M. Ali Minhas , A. Rauf , S. Rauf , F. T. Minhas , N. Memon , A. Jabbar , M. I. Bhangar , M I. Malik , Selective and efficient extraction of cationic dyes from industrial effluents through polymer inclusion membrane, Separation and Purification Technology,272, 118, 883, (2021).
- [53] Y. Y. Ling, F. B.M. Suah, Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 785–794,(2017).
- [54] N. Hajarabeevia, I. Mohammed Bilal, D. Easwaramoorthy, K. Palanivelu, Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D2EHPA as carrier, Desalination, 245, 19–27, (2009).
- [55] D. Santana Lakshmi, S. Santoro, E. Avruscio, A. Tagarelli, A. Figoli, Preparation of polymer inclusion membranes (PIMs) with ionic liquid and its application in dye adsorption process supported by statistical analysis, International Journal of Membrane Science and Technology, 25, 65-77, (2015).

Chapitre II
Procédures expérimentales et
Méthodes d'analyse

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

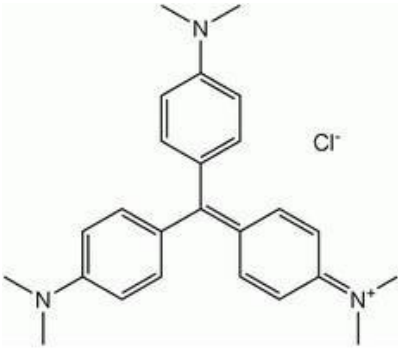
Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude. Nous citons les méthodologies employées pour la préparation des films du polystyrène purs et modifiés, les techniques d'analyse adaptées pour les caractériser ainsi que les modes opératoires suivis pour réaliser l'élimination de violet de gentiane par extraction sur une matrice PS-AO.

II.1. Réactifs

II.1.1. Violet de gentiane

Le violet de gentiane est un colorant cationique, il est moyennement soluble dans l'eau et dans l'alcool [1], sa formule et ses propriétés physiques et chimiques sont représentées dans le tableau (II-1) ci-dessous.

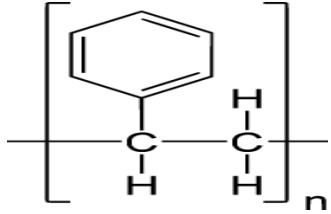
Tableau (II-1) : Propriétés physique et chimique du violet de gentiane [2].

Formule brute Et développée	$C_{25}H_{30}ClN_3$ 
Masse molaire (g/mol)	407,979
T° fusion (°C)	215
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/L)	4

II.1.2. Polymère de base : Polystyrène

Le polystyrène utilisé dans cette étude est amorphe, ses particules initiales ont une taille moyenne, leur forme et leur surface sont irrégulières. C'est un produit fourni par **all Plast** une PME entreprise (de 100 à 249 employés) Les propriétés du polymère sont rassemblées dans le tableau (II-2).

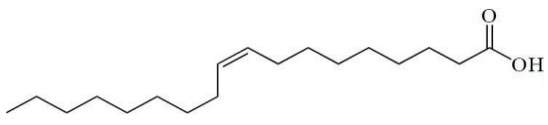
Tableau (II-2) : Propriétés physiques et chimiques du polystyrène [3].

Formule développée	
Masse volumique (g/cm)	1,06
Indice de réfraction	1,59
Solubilité	Dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques
Indice de transition vitreuse (°C)	100
Température de dégradation (°C)	350

II.1.3. Extractant : Acide Oléique

L'extractant que nous avons utilisé est l'acide oléique qui est un acide gras mono-insaturé à 18 atomes de carbone. Son nom vient du latin oléum qui signifie « huile ». C'est le plus abondant des acides gras dans la nature. Ses caractéristiques sont rassemblées dans le tableau (II-3).

Tableau (II-3) : Propriétés physiques et chimiques de l'acide oléique [4].

Formule brute et développée	$C_{18}H_{34}O_2$ 
Masse molaire (g/mol)	282,47
Masse volumique (g/mol)	282,47
Point d'ébullition (°C)	360
Point d'éclair (°C)	189
Solubilité	Soluble dans l'éthanol, le benzène, le chloroforme, l'éther, le dichlorométhane

II.1.4. Solvant de préparation du polystyrène modifié : Dichlorométhane

Afin de pouvoir solubiliser le polystyrène et préserver ses chaînes polymériques, nous avons utilisé le dichlorométhane et le chloroforme. Le tableau (II-4) répertorie les caractéristiques physiques et chimiques de dichlorométhane.

Tableau (II-4) : Propriétés physicochimiques de dichlorométhane [5].

	Dichlorométhane	Chloroforme
Formule chimique	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
Masse molaire (g/mol)	84,93	119,38
Masse volumique (g/cm ³)	1,33	1,49
Point d'ébullition (°C)	39,6	61,2

II.2.5. Plastifiant : Huile de lin

Notre plastifiant c'est une huile végétale connu sous le nom de l'huile de lin qui provient d'El Captain Compagnie. Elle est caractérisée par sa couleur jaune d'or, son odeur assez prononcée et sa texture relativement fluide. L'ensemble de ses caractéristiques sont résumées dans le tableau (II-5).

Tableau (II-5) : Propriétés physiques et chimiques de l'huile de lin [6].

Etat physique (20°C)	liquide visqueux limpide jaune à brun.
Masse volumique (20°C) (g/cm ³)	0,920 – 0,940
Indice d'iode (gI ₂ /100g)	175
Indice d'acide (mg KOH/g)	4
Indice de saponification (mg KOH/g)	188 – 200
Point éclair (°C)	> 61
Indice de réfraction (20°C)	1,478 – 1,485

II.2 Procédures et méthodes d'analyses

II.2.1. Lavage et nettoyage de polymère

Le polystyrène cristal doit être nettoyé avant de l'utiliser dans l'élaboration des films membranaires. Pour cela, une solution de lavage a été préparée avec un mélange éthanol/eau avec un rapport de 2/1, contenant une quantité d'acide Chlorhydrique (HCl) à 4M [7]. La solution est mise en contact avec une quantité de 5 g du polystyrène pendant 24 heures dans le but d'éliminer les impuretés organiques et inorganiques. En dernier lieu le mélange est filtré puis séché dans une étuve à 50°C.

II.2.2. Élaboration des films de polymères

Les membranes ont été élaborées en suivant le protocole cité dans la littérature [8]. Une quantité de 0,2 grammes de polystyrène a été dissoute dans un volume de 20 ml de dichlorométhane ou bien de chloroforme sous agitation magnétique. En parallèle, un volume connu d'acide Oléique a été dissout dans 10 ml de dichlorométhane, avec un volume de 0,3 ml du plastifiant (huile de lin). Après dissolution du polymère, Les deux solutions ont été mélangées, le mélange résultant est versé dans une boite pétri de 9 cm. En fonction du temps, le solvant est évaporé sous une pression atmosphérique à une température ambiante pour obtenir un film polymérique très fin, uniforme et souple (figure II-1). Les films ainsi obtenus sont caractérisés par Infrarouge et diffraction des rayons X.



Figure (II-1) : Film membranaire issu à partir du polystyrène modifié par acide oléique en présence de l'huile de lin.

II.2.3. Spectroscopie Infra Rouge

C'est une méthode d'analyse qualitative, elle est très utilisée en chimie organique dans le but d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée. Elle consiste en la mesure de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction du nombre d'onde. Le rayonnement infrarouge décharge suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux de détermination supérieurs [3].

Nos échantillons sont à l'état solides (des films membranaires), ils sont analysés grâce à des cellules spécifiques et un spectrophotomètre de marque FT/IR-4200 à transformée de fourrier.

II.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide [9]. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. On obtient ainsi une courbe $I = f(2\theta)$ qu'on appelle spectre de diffraction des rayons X [10,11].

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

II.2.5. Extraction en système batch

Toutes les expériences de l'extraction ont été effectuées dans un système batch. Des échantillons de 4 cm² de membrane coupés en quatre morceaux de 1 cm² (figure II-2) sont mis en contact avec des solutions de violet de gentiane de 50 ml de volume à différentes concentrations et à différents pH. Le mélange est soumis à une agitation magnétique et des prélèvements de la phase aqueuse sont effectués en fonction du temps pour la détermination du rendement d'extraction (E) ainsi que le coefficient de distribution (D). Les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-Visible (Spectro Scan 50, UV-VIS spectrometer). Les valeurs des concentrations obtenues sont déterminées par la courbe d'étalonnage de la figure (II-3).

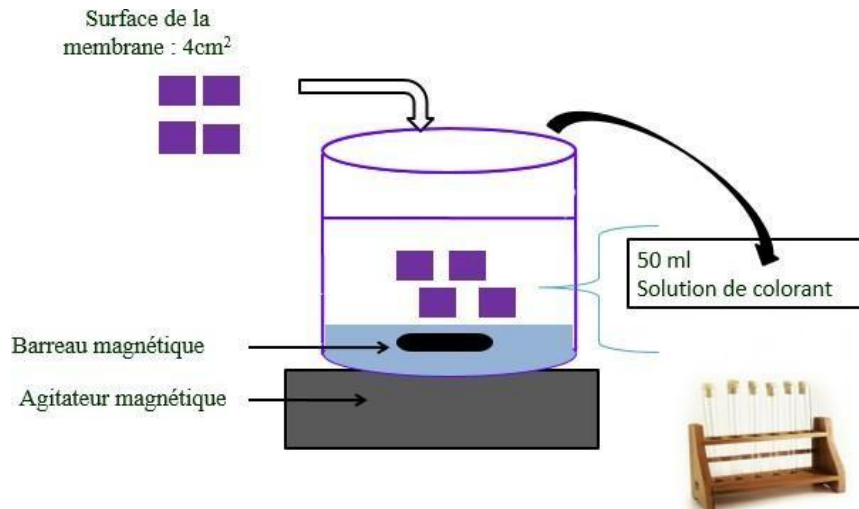


Figure (II-2) : Schéma de la procédure d'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO.

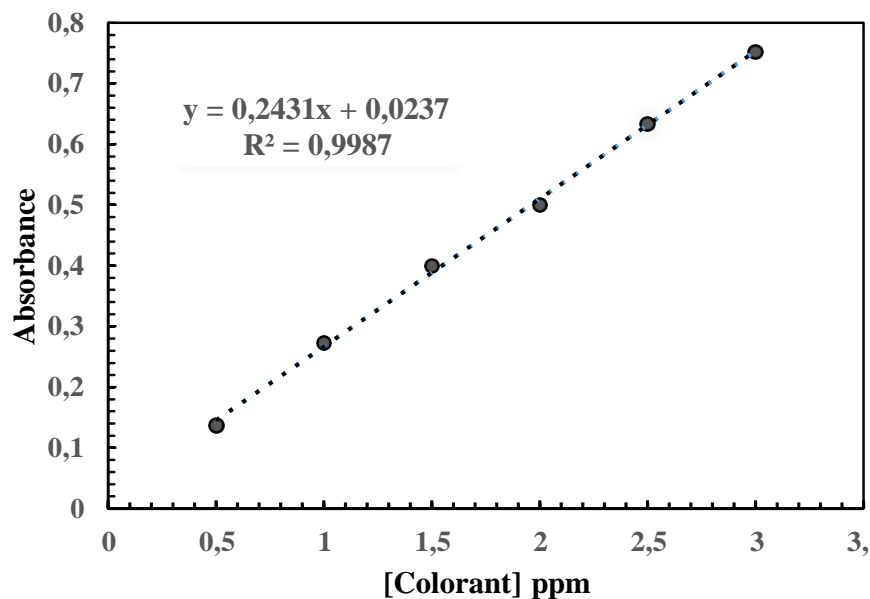


Figure (II-3) : Courbe d'étalonnage de violet de gentiane à $\lambda=583,5$ nm.

Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre. Le rendement d'extraction (E) ainsi que le coefficient de distribution (D) sont calculés à l'aide des relations suivantes :

$$R (\%) = \frac{[colorant]_{g0} - [colorant]_{age}}{[colorant]_{ag0}} \times 100 \quad (Eq. II - 1)$$

$$D = \frac{[\text{colorant}]_{rg}}{[\text{colorant}]_{ag}} \quad (\text{Eq II} - 2)$$

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

$[\text{colorant}]$: concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse après extraction (mg/L).

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

II.2.6. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ 160 à 665 kJ·mol⁻¹). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Le dosage du colorant a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque Spectro Scan 50, UV-VIS spectrometer, la longueur d'onde maximale du violet de gentiane est de 583,5 nm.

- [1] J. Chevallier, La peau teinte, Histoire de l'utilisation des colorants en dermatologie. Culture et peau, 6, 177-182, (2016).
- [2] Violet de gentiane, Fiche de données de sécurité, Version 1, (2018).
- [3] A. Seyni, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, (2008).
- [4] Acide oléique, fiche de données de sécurité, thermo Fisher scientifique, Révision 12, (2021).
- [5] Dichlorométhane, Fiche de donnée de sécurité, VWR International, (2007)
- [6] O. Morin, Caractéristiques des huiles de lin et de chanvre, Oilseed, fats Crops and Lipids, volume 22, page 6, numéro de l'article D608, november-december (2015).
- [7] S. Aitali, Amélioration des propriétés extractives des résines Amberlite XAD, Etude et application, Mémoire de Magister, Université de Sétif, Algérie, (2007).
- [8] S. Aitali, O. Kebbiche-Senhadji, L. Mansouri, M. Benamor, Cationic dye (MB)removal using polymer inclusion membrane (PIMs), Procedia Engineering 33, 38,46, (2012).
- [9] M. Palletier, Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : Le cas des phyllosilicates 2 : 1, Thèse de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, (1999).
- [10] S. Aitali O .Kebiche, Senhadji, F.Hammache, M.Benaor, Equilibrium and kinetic modeling of acide dye removal from aqueous solution by polymer inclusion membran (PIM_s),distillation and water treatment, page 3,volume 12, 2014.
- [11] S. J. Hawel, Atomic absorption spectrometry, theory, design and application, analytical spectroscopy library , Elsevier science ,529 pages ,(1991).

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce présent chapitre sont décrites les différentes étapes suivies pour l'élaboration du modèle mathématique de simulation du rendement d'extraction de violet de gentiane (VG) par une matrice à base de polystyrène modifié par l'acide oléique (PS-OA). Les méthodes utilisées pour la caractérisation des matrices synthétisées ainsi que l'étude paramétrique est aussi présentée.

III.1. Modélisation par le plan composite centré

III.1.1. Plan d'expérimentation

Afin de pouvoir établir l'équation représentative du modèle de second degré adapté pour l'étude de l'élimination de VG par la matrice PS-AO, il est recommandé de définir les paramètres expérimentaux constants et ceux qui varient au cours des expériences. Ainsi, le temps et la vitesse d'agitation sont gardés constants, alors que la concentration de l'acide oléique, le rapport AO/PS et la concentration de VG prennent alternativement les valeurs indiquées dans le Tableau (III-1).

Tableau (III-1) : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables contrées réduites	Niveau bas		Niveau central	Niveau haut	
		$\alpha = -1,68$	-1		0	+1
$z_1 : R \text{ (\%)} $	x_1	0,5	0,703	1	1,297	1,5
$z : \text{pH}$	x_2	2	3,214	5	6,785	8
$z_3 : [VG]_0 \text{ (mg/l)}$	x_3	10	28,21	55	81,785	100

Les variables centrées réduites $x_{1,2,3}$ et correspondent respectivement aux variables réelles z_1, z_2, z_3 . Elles sont déterminées par l'application de la formule de passage de la variable réelle à la variable codée donnée par l'équation suivante [1].

$$x_j = \left(\frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \right), j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{Eq. III - 1})$$

Avec : $z_j^0 = \frac{z_{jmax} + z_{jmin}}{2}$ et $\Delta z_j = \frac{z_{jmax} - z_{jmin}}{2}$

z_j^0 : variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;

Δz_j : unité de variation suivant l'axe z_j ;

Z_{jmax} et Z_{jmi} : valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement.

Par ailleurs, la réponse (y) à modéliser, est le rendement d'extraction de VG par la matrice PS-AO qui est défini par :

$$y (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. III - 2})$$

C_0 : concentration initiale en polluant (VG) ;

C_t : concentration en polluant (VG) à l'instant t .

III.1.2. Elaboration du modèle de second degré

Le modèle mathématique postulé représentant la variation du rendement d'extraction de VG en fonction des paramètres opératoires considérés ($x_{1,2,3}$) est basé sur le plan composite centré (PCC). Dans notre cas, le modèle postulé est un modèle à 10 coefficients qui s'écrivent sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (\text{Eq. III - 3})$$

Où :

\hat{y} : réponse estimée et $x_{1,2,3}$: variables centrées réduites ;

b_0 : valeur moyenne de la réponse ;

b_1, b_2, b_3 : effets linéaires ;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : effets d'interaction double ;

b_{11}, b_{22}, b_{33} : effets quadratiques.

Les valeurs des coefficients de l'équation (Eq. III – 3) sont déterminées à l'aide des données expérimentales obtenues à partir de la matrice d'expérience, formée à partir du plan composite centré qui renferme 20 essais combinés des trois facteurs retenus pour cette étude. La matrice d'expérience, regroupant les valeurs des variables naturelles et celles codées des différents paramètres opératoires ainsi que le rendement d'extraction obtenu pour chaque essai après 1h d'expérience, est représentée par le Tableau (III-2).

Tableau (III-2) : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré.

N°	Z ₁	Z ₂	Z ₃	1	2	3	(%)
1	0,703	3,214	28,21	-1	-1	-1	22,86
2	1,297	3,214	28,21	+1	-1	-1	32,24
3	0,703	6,785	28,21	-1	+1	-1	67,91
4	1,297	6,785	28,21	+1	+1	-1	89,57
5	0,703	3,214	81,785	-1	-1	+1	8,57
6	1,297	3,214	81,785	+1	-1	+1	11,72
7	0,703	6,785	81,785	-1	+1	+1	33,5
8	1,297	6,785	81,785	+1	+1	+1	44,52
9	0,5	5	55	-1,68	0	0	21,27
10	1,5	5	55	+1,68	0	0	43,16
11	1	2	55	0	-1,68	0	14,95
12	1	8	55	0	+1,68	0	80,89
13	1	5	10	0	0	-1,68	83,05
14	1	5	100	0	0	+1,68	23,45
15	1	5	55	0	0	0	50,05
16	1	5	55	0	0	0	50,15
17	1	5	55	0	0	0	50,23
18	1	5	55	0	0	0	49,97
19	1	5	55	0	0	0	50,3
20	1	5	55	0	0	0	50,27

Des essais complémentaires, correspondant au centre du domaine expérimental, sont effectués afin de pouvoir contrôler et vérifier la validité du modèle de premier ordre postulé. Les rendements d'extraction mesurés sont consignés dans le Tableau (III-3).

Tableau (III-3) : Valeurs du rendement d'extraction au centre de domaine d'étude.

N°	1	2	3	4	5	6
y ₀ (%)	50,05	50,15	50,23	49,97	50,30	50,27

La moyenne des six essais effectués au centre est : \bar{y}_0 (%) = 50,16.

III.1.2.1. Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des coefficients des effets linéaires et d'interaction de l'équation de régression (III-3) s'effectue via (Eq. A – 1) de l'annexe A. Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau (III-4).

Tableau (III-4) : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.

Terme constant	Effets linéaires		
b_0	b_1	b_2	b_3
50,17	5,56	20,43	-14,49
Effets d'interaction			
b_{12}	b_{13}	b_{23}	
2,39	-1,73	-5,71	
b_{11}	b_{22}	b_{33}	
-7,99	-1,35	-1,52	

III. 1. 3. Analyse statistique de l'équation de régression

III. 1. 3. 1. Vérification de la signification des coefficients

Le test de Student (Eq. A – 3) de l'annexe A permet de déterminer si parmi les coefficients du modèle, il existe des coefficients non significatifs, lesquels seront éliminés de l'équation car leurs influences sur le rendement d'extraction sont négligeables. Pour cela, nous déterminons :

1. la variance de reproductibilité $Srep^2 = 0.017$;
2. l'écart type moyen Sb_j pour chaque effet.

Puis nous calculons les t_j correspondants à chaque effet. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau (III-5).

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = n_0 - 1 = 5$, la valeur tabulée du test de Student relative à un test bilatéral est égale à $(f) = t_{0,05}(5) = 2,57$ (Annexe B). Comme toutes les valeurs calculées de t_j sont supérieures à la valeur tabulée, alors tous les coefficients b_j correspondants sont significatifs.

Tableau (III-5) : Valeurs des t_j de modèle d'extraction de VG.

Terme constant	Effets linéaires		
t_0	t_1	t_2	t_3
944,13	157,80	579,20	410,71
Effets d'interactions			
t_{12}	t_{13}	t_{23}	
51,96	37,64	123,87	
t_{11}	t_{22}	t_{33}	
232,46	39,16	44,26	

III. 1. 3. 2. Vérification de la validation du modèle

A. Recherche de biais

Avant de valider le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence du biais. Pour cela, nous avons calculé la variance résiduelle représentative de notre système ($Sres^2 = 0.062$), que nous avons comparé ensuite à la variance de reproductibilité ($Srep^2$) à l'aide du test de Fisher-Snedeco : représenté par (Eq. A – 4) de l'annexe A.

Comme la valeur calculée du test de Fisher- Snedecor : $F = 3,65$ est inférieure à la valeur tabulée pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$, soit $F_{0,95}(n - \lambda, n_0 - 1) = F_{0,95}(10,5) = 4,74$ (Annexe C), nous pouvons confirmer que le modèle de second degré représentant le rendement d'extraction de VG sur la matrice PS-AO n'est pas biaisé.

B. Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression par le test de Fisher représenté par l'équation (Eq. A – 5) de l'annexe A).

La valeur calculée du test de Fisher est égale à $F = 18364,84$ tandis que la valeur tabulée $F_{0,95}(\lambda - 1, N - \lambda) = F_{0,95}(9,10) = 3,02$ (Annexe C).

Cette dernière étant inférieure à celle calculée, nous pouvons donc conclure que l'équation de régression adaptée pour traduire le rendement d'extraction de VG sur la matrice PS-AO peut être considérée comme adéquate et valide à 95%. L'équation de ce modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 50,17 + 5,56x_1 + 20,43x_2 - 14,49x_3 + 2,39x_1x_2 - 1,73x_1x_3 - 5,71x_2x_3 - 7,99x_1^2 - 1,35x_2^2 - 1,52x_3^2 \quad (\text{Eq. III - 4})$$

III. 1. 3. 3. Evaluation de la qualité des modèles

A. Plan d'expérimentation

Cette évaluation se fait en comparant les réponses mesurées expérimentalement à celles obtenues à partir du modèle prédictif via le calcul des erreurs relatives données par la formule :

$$\text{Erreurs (\%)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100 \quad (\text{Eq. III - 5})$$

Avec :

y_i : réponse mesurée expérimentalement ;

\hat{y}_i : réponse calculée à partir du modèle prédit.

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le Tableau (III-6).

Tableau (III-6): Valeurs des erreurs relatives aux frontières du domaine d'étude.

N	y_i	\hat{y}_i	Erreurs(%)
1	22,86	22,75	0,46
2	32,24	32,56	1,00
3	69,91	70,23	0,46
4	89,57	89,62	0,06
5	8,57	8,65	1,041
6	11,72	11,53	1,57
7	33,5	33,31	0,54
8	45,52	45,77	0,55
9	18,27	18,26	0,04
10	37,16	36,96	0,52
11	12,05	12,04	0,03
12	80,89	80,69	0,24
13	70,5	70,21	0,40
14	21,45	21,53	0,39

L'observation des erreurs relatives répertoriées dans ce tableau, montre que l'écart maximal entre les rendements d'extractions de VG (y_i) et ceux donnés par le modèle mathématique prédit (\hat{y}_i) n'atteint pas 2 %, ce qui permet d'avancer que l'équation de second degré retenue pour expliquer l'extraction du VG sur la matrice PS-AO en fonction

du rapport AO/PS, de la concentration de VG et de pH de la solution simule très bien l'expérience aux frontières du domaine d'étude.

B. Point au centre

Le test de validation au centre du domaine d'étude nous permet de détecter d'éventuels écarts de linéarité et qui ne peuvent être détectés par les erreurs aux bornes des intervalles étudiés. Ainsi, l'écart relatif entre la valeur moyenne du rendement d'extraction du VG des six essais répétés au centre $\bar{y}(\%) = 50,16$, qui indique que notre modèle postulé est conforme à l'expérience même au centre du domaine d'étude et simule bien le procédé d'extraction de VG sur la matrice PS-AO.

C. Coefficient de détermination

Pour évaluer le degré d'explication de notre modèle par rapport aux réponses mesurées, nous avons fait appel au coefficient de détermination : $R^2 = 0,99$. Sa valeur est pratiquement proche de 1, ce qui signifie que toutes les variations de la réponse (y) dans le domaine d'étude choisi, sont expliquées convenablement par l'équation de régression postulée.

D. Analyse des résidus

L'analyse des résidus de notre modèle prédit est illustrée sur la Figure (III. 1) (a, b). Ces résidus sont calculés à partir de la relation (Eq. III – 6) dans l'annexe A.

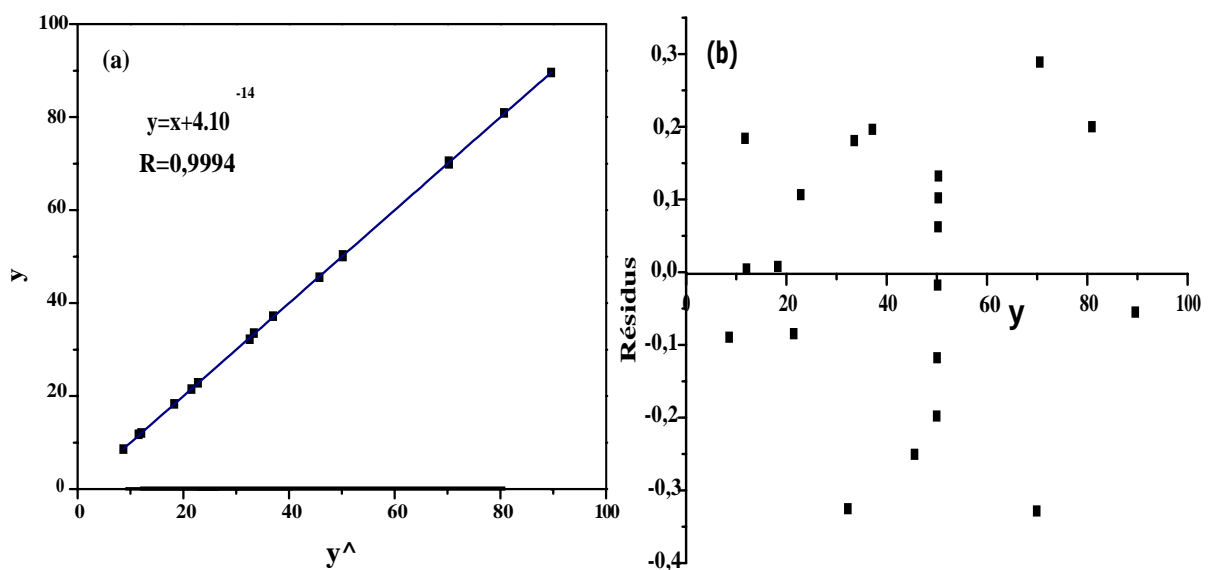


Figure (III-1) : Diagrammes des résidus.

L'évolution du rendement d'extraction mesuré (y_i) en fonction du rendement d'extraction calculé (\hat{y}); Figure (III-1) (a) ; révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques. Par ailleurs, le diagramme de la Figure (III-1) (b), ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites \hat{y} et les résidus (ϵ), car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit également l'absence d'informations dans les résidus ce qui nous permet d'affirmer que toutes les variations de la réponse sont expliquées par le modèle prédit (Eq. III – 4).

III.2. Exploitation du modèle de second degré

III.2.1. Etude des effets principaux et d'interaction

L'étude des effets principaux du modèle de second degré postulé permet de distinguer l'influence des trois paramètres opératoires étudiés sur le rendement d'extraction de VG sur la matrice PS -AO.

$$\hat{y} = 50,17 + 5,56x_1 + 20,43x_2 - 14,49x_3 + 2,39x_1x_2 - 1,73x_1x_3 - 5,71x_2x_3 - 7,99x_1^2 - 1,35x_2^2 - 1,52x_3^2 \quad (\text{Eq. III – 4})$$

III.2.1.1. Effet du rapport de l'extractant (acide oléique) dans la matrice PS-AO

La valeur du coefficient de régression $b_1 = 5,56$ indique que le rapport de l'acide oléique/polystyrène influe positivement sur le rendement de l'extraction qui augmente avec l'augmentation du rapport $R_{AO/PS}$. En outre la valeur du coefficient $b_{12} = 3,9375$ montre qu'il existe une interaction positive entre le premier et le second facteur qui sont le pH et le rapport acide oléique/polystyrène.

III.2.1.2. Effet du pH de la solution à traiter

Selon la valeur importante du coefficient $b_2 = 20,42$, le pH de la solution à une influence majoritaire sur la réponse du modèle donc l'extraction du violet de gentiane par la membrane est favorisé à des pH basiques, ce qui a été confirmé par la valeur optimale calculé à partir du modèle (Eq. III – 4) qui est de 6,9419.

La mesure du pH effectuée à la fin de chaque expérience indique une diminution importante de ce dernier, expliquée par l'augmentation de la concentration des ions H^+ libérés par l'acide oléique de la membrane PS-AO. Par conséquent, l'existence d'une interaction entre le pH de la solution et le rapport $R_{AO/PS}$ confirmée par la valeur calculée du coefficient b_{13} ($b_{13} = 1,73$).

III.2.1.3. Effet de la concentration initiale en polluants

L'effet de la concentration traduit par le coefficient de régression $b_3 = -14,49$ prédit qu'elle a une influence importante sur le rendement d'extraction du violet de gentiane, le signe négatif de la valeur explique que le rendement d'extraction diminue à partir d'une concentration optimale de VG (soit 156,38ppm, on dépasse l'intervalle d'étude), due à la saturation des sites actifs de la membrane.

III.3. Optimisation du modèle de second degré

L'utilisation du modèle mathématique de second degré basé sur le plan composite centré pour l'étude de l'extraction de VG par la matrice PS-AO, était dans le but de pouvoir accéder à combinaison des trois paramètres opératoires conduisant à la meilleure réponse du rendement d'extraction. Au fait, la résolution mathématique de l'équation (Eq. III – 4) nous a conduits au système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx_1} &= 5,56 + 2,39x_2 - 1,73x_3 - 2(7,99x_1) = 0 \\ \frac{dy}{dx_2} &= 20,43 + 2,39x_1 - 5,71x_3 - 2(1,35x_2) = 0 \\ \frac{dy}{dx_3} &= -14,49 - 1,73x_1 - 5,71x_2 - 2(1,52x_3) = 0 \end{aligned}$$

La résolution de ce système d'équation nous donne :

$$\begin{cases} x_1 = 0,1091 \\ x_2 = 1,0874 \\ x_3 = 3,7085 \end{cases}$$

Les variables réelles correspondantes à ces valeurs centrées réduites sont :

$$\begin{cases} z_1 = 1,0324 \\ z_2 = 6,9419 \\ z_3 = 156,38 \end{cases}$$

D'après ces résultats, nous remarquons que la variable de concentration n'appartient pas à l'intervalle de variation choisi (elle est supérieure à la limite maximale, soit 1,68 en valeur codée et 100 mg/l en valeur réelle). A cet effet, nous avons procédé au tracé de la courbe de surface de réponses illustrée dans la figure (III-2).

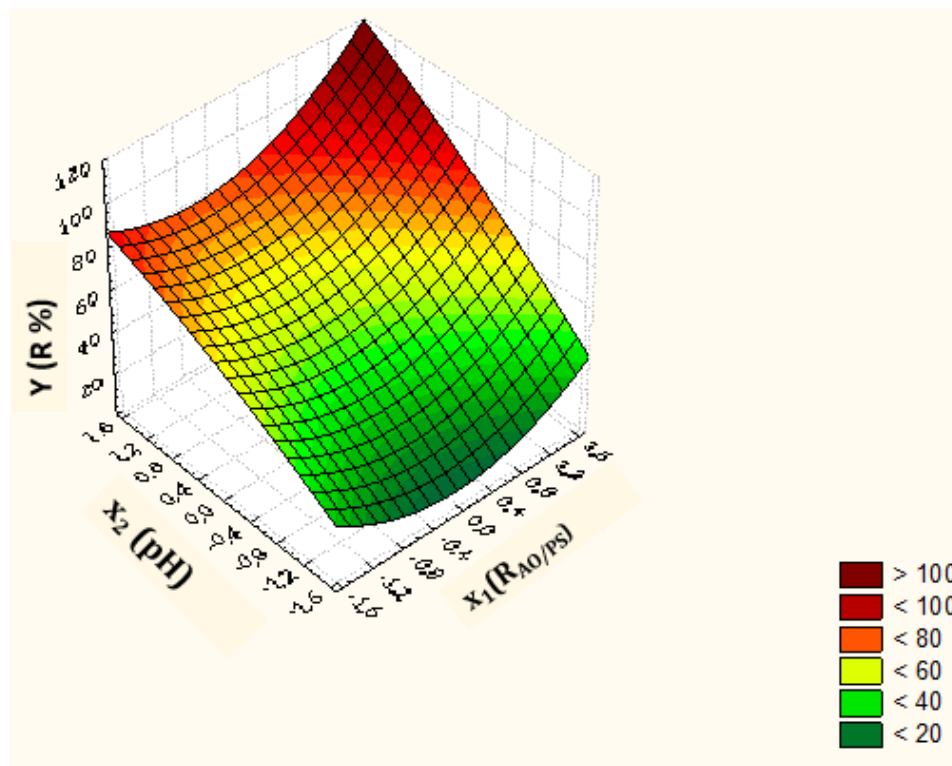


Figure (III-2) : Surface de réponse du rendement d'extraction en fonction du pH de la solution et du rapport $R_{A0/PS}$ pour $[VG]_0=55\text{mg/l}$.

Ce tracé n'exhibe aucun extrémum dans le domaine d'étude ce qui confirme le résultat du calcul ci-dessus, à savoir que l'optimum recherché sort du domaine expérimental considéré. Dans ce cas, pour visualiser l'optimum et cerner la zone où se situent les meilleures réponses, il est recommandé d'accompagner la courbe de surface des réponses avec celle des isoréponses représentées dans la figure (III-3).

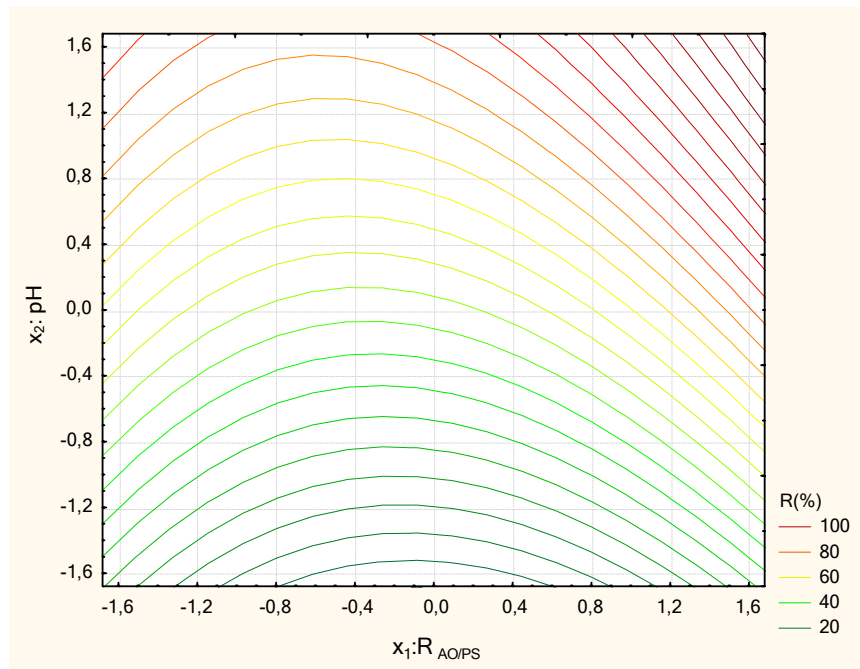


Figure (III-3) : Courbe d'isoréponses du rendement d'extraction en fonction du pH de la solution et du rapport $R_{AO/PS}$ pour $[VG]_0=55\text{mg/l}$.

L'examen de ces courbes permet de déduire que le meilleur rendement d'extraction de VG par la matrice PS-AO ($R=100\%$) est obtenu pour les valeurs :

$$\begin{array}{l} x_1 = 1,68 \\ \{x_2 = 1,68 ; \\ x_3 = 0 \end{array} \quad \text{Soit : } \begin{array}{l} z_1 = 1,5 \\ z_2 = 8 \\ z_3 = 55 \text{ mg/l} \end{array}$$

III.4. Caractérisation des membranes à base de polystyrène

III.4.1. Spectroscopie Infra Rouge

Grâce à l'analyse IR, une identification des groupements fonctionnels et des liaisons entre les espèces chimiques qui forment les membranes élaborées peuvent être effectuées.

Les spectres IR des différentes membranes élaborées ainsi que celui de la membrane après extraction, sont présentés dans la figure (III-4). Cette dernière montre la présence de tous les pics caractéristiques des films de polystyrène vierge dans les membranes modifiées par l'acide oléique et l'huile de lin, En plus de ces pics, les spectres de PS-AO, PS-HL et PS-AO-HL présentent des pics relatifs à la fonction acide des huiles utilisées, vers 1200 cm^{-1} attribué à la liaison C-O, entre 1470 et 1400 cm^{-1} octroyé au liaison OH de l'acide carboxylique et une bande de C-H aux alentours de 1700 cm^{-1} .

Dans le spectre de la membrane après extraction on remarque la présence d'une large bande vers 1370 à 1180 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-N et un autre pic à 1600 cm^{-1} de la liaison N-H.

Par ailleurs, nous constatons que l'ensemble des pics qui apparaissent, sont la combinaison des pics des différents constituants utilisés seuls, ceci explique qu'il n'y a pas formation de nouvelles liaisons dans la membrane. Ceci dit que les constituants des membranes sont liés entre eux par des liaisons faibles de type physiques.

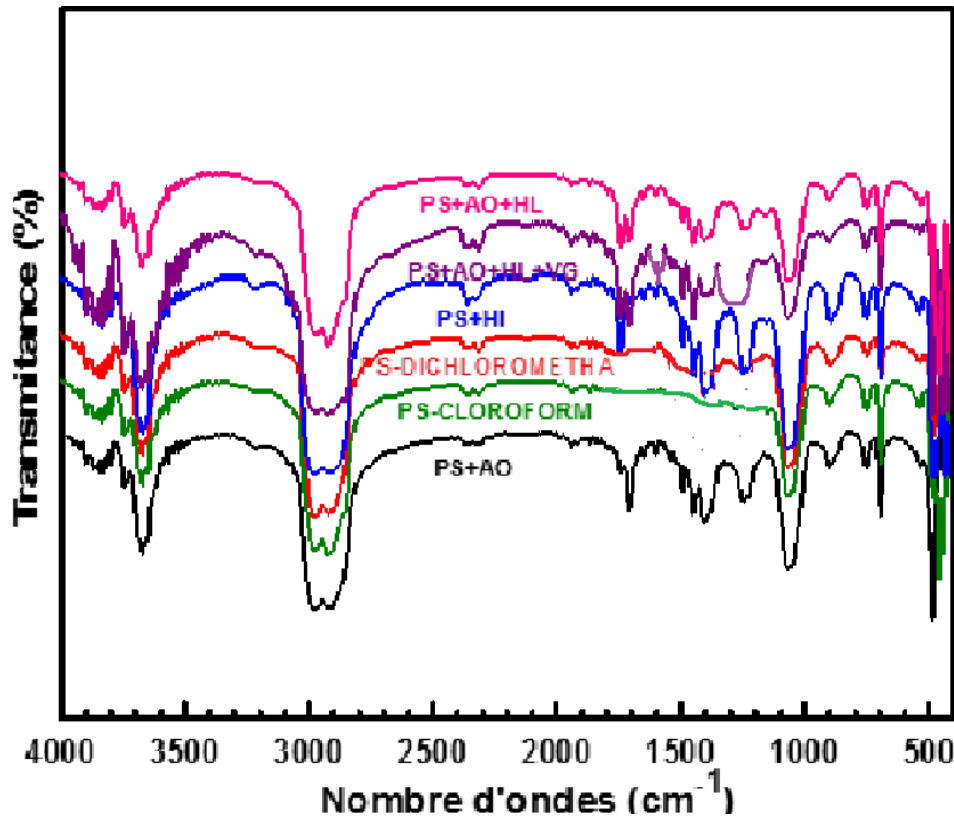


Figure (III-4) : Comparaison des Spectres IR des membranes à base de polystyrène avant et après extraction du violet de gentiane (VG).

III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but de comprendre d'avantage la manière de fixation des colorants sur les membranes élaborées, nous avons fait appel à la caractérisation DRX. La figure (III-5) montre une comparaison entre les spectres des membranes Polystyrène (PS), Colorant, PS-AO avant et après extraction. La DRX révèle que le colorant étudié est semi cristallin.

Les pictogrammes des membranes PS, PS-AO, PS-AO-VG indiquent la présence d'un pic large au voisinage de l'angle ($2\theta = 20$ degré) ceci veut dire que ces membranes sont amorphes. Etant donné que le spectre de PS-AO après extraction reste amorphe est expliqué par le fait que le colorant ne modifie pas la structure interne du polymère.

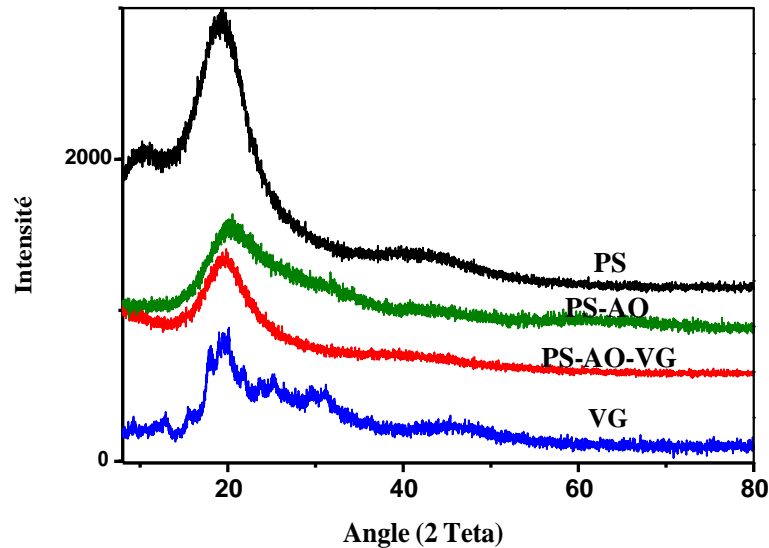


Figure (III-5) : Comparaison des Spectres DRX des échantillons ; membrane polystyrène PS, PS-AO avant et après extraction du colorant violet de gentiane (VG).

III.5.Effet des conditions opératoires sur le processus d'extraction fixés dans la modélisation par les plans d'expériences

En plus des paramètres qui ont été variés dans la partie modélisation par les plans d'expériences, l'extraction du colorant du VG par la matrice PS-AO peut être influencée par d'autres paramètres dont on peut citer le temps et la vitesse d'agitation.

III.5.1. Effet de temps d'agitation

Afin d'optimiser le temps d'extraction du colorant VG par la matrice PS-AO, nous avons suivi le rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation durant 3 heures de temps. L'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du violet de gentiane (VG) par la matrice PS-AO est présenté par la courbe de la figure (III-6), cette dernière montre que le rendement de l'extraction augmente rapidement avec l'augmentation du temps jusqu'à atteindre son maximum à 30 minutes. Au-delà de cette valeur une formation d'un palier est observée, qui est expliqué par la saturation des sites actifs de la membrane.

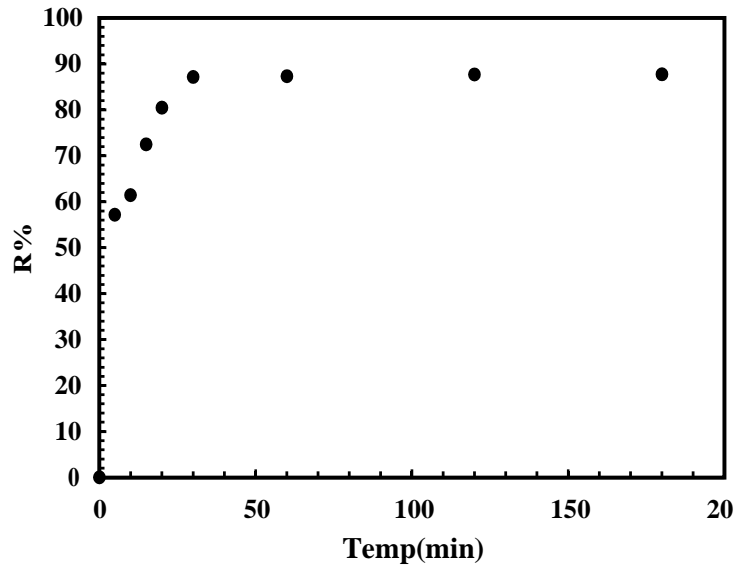


Figure (III-6) : Variation du rendement d'extraction du colorant VG en fonction du temps d'agitation à pH=7, T=25°C, [VG]=50ppm, RAO/PS=1,5, $V_{agi}=250t/min$.

III.5.2.Effet de la vitesse d'agitation

Les figures (III-6) illustre la variation du rendement d'extraction en fonction du temps et en fonction de la vitesse d'agitation. Dans l'étude de ce paramètre nous avons fait varier la vitesse d'agitation entre 200 et 500 tour/minute. La courbe de la figure (III-7) obtenue montre que, l'extraction augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation puis atteint un maximum à 250 t/mn. Une diminution du rendement est observée au-delà de cette valeur, cette diminution est expliquée par la diminution de l'extraction engendrée par l'augmentation de la turbulence au voisinage du film membranaire. Le même résultat est obtenu dans le cas d'extraction du bleu de méthylène par la matrice CTA-DEHPA [2].

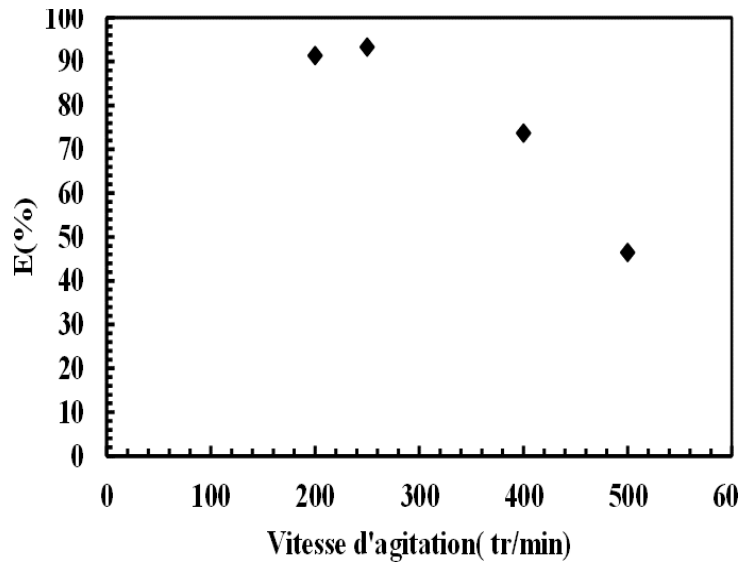


Figure (III-7) : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du colorant VG par la matrice PS-AO à $t= 1$ heure, $\text{pH}=7$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{VG}]=50\text{ppm}$ et $R_{\text{AO/PS}}=1,5$.

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

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour clarifier le mécanisme d'extraction d'un soluté d'une solution aqueuse. Pour étudier la cinétique d'extraction du Violet de gentiane par la membrane plastifiée PS-AO, les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et l'équation de diffusion externe ont été utilisés.

III.6.1. Pseudo premier ordre

Pour vérifier la cinétique du pseudo premier ordre nous avons utilisé l'équation (Eq. I – 4) du chapitre 1, Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour les différents pH est présenté dans la figure (III-7). La présentation de la forme linéaire obtenue ainsi que les valeurs des q_e théoriques et expérimentales tableau(III-8) montrent que le modèle du premier ordre décrit le processus d'élimination du violet de gentiane par la matrice PS-AO pour les $\text{pH}=5$ et le $\text{pH}= 8$ contrairement au $\text{pH}=3$ où l'extraction est très faible.

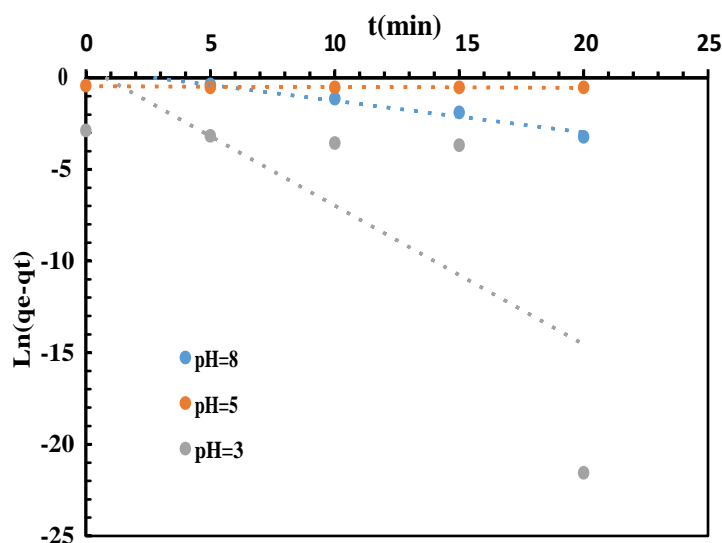


Figure (III-8) : Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO à différentes pH et à une concentration de 55 ppm, $V_{agi}=250t/min$ et une température ambiante.

Tableau (III-7) : Constantes calculées à partir du modèle pseudo premier ordre.

Premier ordre				
pH	K_1 (min^{-1})	R^2	O_{eTh} (mg/g)	O_e (mg/g)
8	0,190	0,986	1,629	1,639
5	0,046	0,978	1,393	1,399
3	0,757	0,538	1,015	0,566

III.6.2. Pseudo second ordre

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps (Eq.I – 4), chapitre 1) donné dans la figure (III-9). Nous révèle que la cinétique de pseudo seconde ordre ne décrit pas l'extraction de VG par la matrice PS-AO.

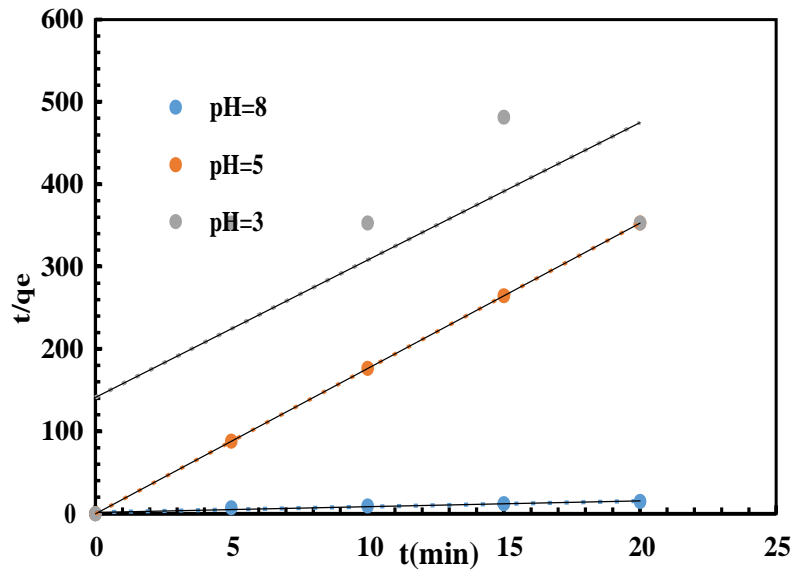


Figure (III-9): Représentation linéaire de la cinétique du pseudo second ordre de l'extraction de VG par la matrice PS –AO à différentes pH et à [VG]= 55 ppm, R=1 et une température ambiante.

III.6.3. Modèle de diffusion externe

Pour que la diffusion externe des espèces soit l'étape limitante, les résultats de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO peuvent être présentés par (l'équation I-6) du chapitre I.

La forme linéaire du modèle de diffusion externe est présentée dans la figure (III-10), d'après les facteurs de corrélation R^2 proche de 1) des droites obtenues, on constate que le processus de d'élimination du colorant cationique(VG), se fait par la diffusion externe. Les valeurs de la constante de diffusion externe obtenues pour les différents pH ainsi que les facteurs de corrélation sont résumés dans le tableau (III-8).

Tableau (III-8) : constante calculées à partir du modèle de diffusion externe.

pH	Diffusion externe	
	K_f	R^2
8	0,1871	0,9869
5	0,0356	0,9815
3	0,0167	0,9497

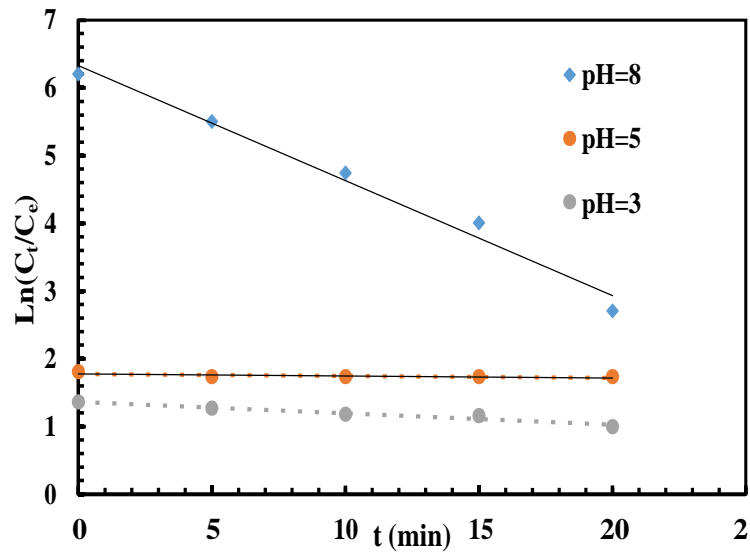


Figure (III-10) : Représentation linéaire du model de diffusion externe à différents pH, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{VG}]=50\text{ppm}$, $\text{RAO/PS}=1$, $V_{agi}=250t/\text{min}$.

[1] S. Aitali, O. Kebbiche-Senhadji, L. Mansouri, M. Benamor, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering* 33, 38-46, (2012).

[2] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Cours, Université de Bejaia ,(2014).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail décrit dans ce mémoire, réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira, a pour objectif l'élaboration des membranes polymères plastifiées à base de polystyrène activé par un Acide Oléique (AO) en vue d'extraction d'un colorant cationique (violet de gentiane) en solution aqueuse. Cette application particulière était visée dans le but de traiter des eaux résiduelles, qui rentre dans le domaine environnemental ainsi elle contribue à l'élimination et la valorisation des déchets (colorant) issues des rejets industrielle particulièrement le textile.

Dans une première partie nous avons caractérisé les membranes élaborées par la DRX et l'IR et effectué une analyse paramétrique préliminaire de l'extraction du violet de gentiane en solution aqueuse via les membranes élaborées.

- L'analyse DRX, indique que la membrane reste amorphe après extraction du colorant cristallin, ce qui explique que la structure interne de la membrane n'est pas modifiée par le colorant extrait.
- L'analyse IR montre que, les constituants des membranes obtenues sont liés entre eux par des liaisons faibles, de type physique.
- L'analyse paramétrique préliminaire a permis de fixer le temps d'agitation à 30 minutes et la vitesse d'agitation à 250 tr/min.
- La modélisation cinétique effectuée indique que l'extraction de VG par la membrane à base de polystyrène suit le modèle du pseudo premier ordre et que la diffusion externe est l'étape limitante du transfert du colorant de la solution aqueuse vers la membrane.

Dans une deuxième partie nous avons adapté la méthode des plans d'expériences afin de pouvoir trouver une relation fiable qui relie la réponse mesurée aux facteurs étudiés. A cet effet, nous avons utilisé le plan composite centré dans le but de concevoir un modèle mathématique de second degré qui, traduit l'évolution du rendement d'extraction (réponse y_i) du violet de gentiane en fonction des paramètres opératoires étudiés (facteurs), à savoir : le rapport AO/PS (x_1), le pH de la solution à traiter (x_2) et la concentration en polluant (x_3).

Conclusion générale

Dans le domaine étudié, les trois facteurs choisis : le rapport AO/PS, le pH de la solution et concentration de polluant ont une influence statistiquement significative sur le rendement d'extraction.

- ✚ L'effet de rapport AO/PS influence positivement sur le rendement d'extraction qui augmente avec l'augmentation du rapport d'AO/PS.
- ✚ L'effet de pH est positif, ce qui veut dire que les meilleurs rendements de l'extraction sont favorisés à pH basique.
- ✚ L'effet de la concentration de VG influe négativement, ce qui signifie qu'une augmentation de la concentration peut conduire à une saturation des sites actifs.
- ✚ Le polystyrène possède une capacité d'extraction maximale de l'ordre de 100 % dans les conditions optimale : $z_1 = 1,5$, $z_2 = 8$, $z_3 = 55 \text{ mg/l}$.

En termes de perspective nous proposant :

- ✚ Procéder à une étude approfondie sur la morphologie de membranes polystyrène pour une meilleure compréhension de la distribution et la texture interne de l'extractant avant et après extraction,
- ✚ Utilisation d'autres modèles des plans d'expériences (plans factorielle, plan de Doehlert, plan Box- Behnken ...etc.

Annexe A

Annexe B

Annexe C

A.1. Plan composite centré

Le plan composite centré (PCC) fait partie des plans pour surface de réponses qui sont utilisés pour la recherche d'optimum dans le domaine expérimental. Il est basé sur un modèle de second degré qui s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{u \neq j}^k b_{ju} x_j x_u + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (\text{Eq. A - 1})$$

Où : \hat{y} : réponse calculée à partir du modèle mathématique adopté ;

x_j : variables codées (variables centrées réduites) ;

b_0, b_j, b_{ju}, b_{jj} : coefficients du modèle mathématique adopté :

b_0 : terme constant ou moyenne ;

b_j : effets linéaires ;

b_{ju} : effets d'interactions doubles ;

b_{jj} : effets quadratiques ;

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel ($n_f = 2^k$, : nombre de facteur étudié), complété par des expériences au centre du domaine d'étude (n_0) et des essais en étoile ($n_\alpha = 2k$). Le nombre total d'essais (N) à réaliser est alors :

$$N = n_f + n_0 + n_\alpha$$

Les valeurs du paramètre α et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs k du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan (Tableau B-11) [1].

Tableau (A-1) : Valeurs de α et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite.

K	2	3	4	5	$2^{(5-1)}$	6	$2^{(6-1)}$
$n_f 2^k$ ou $2^{(k-p)}$	4	8	16	32	16	64	32
n_α	4	6	8	10	10	12	12
n_0 isovariant par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
A	1.41	1.68	2	2.38	2.00	2.83	2.38

La détermination des coefficients de l'équation (Eq. A – 1) se fait par un calcul matriciel à partir du produit :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y \quad (\text{Eq. A – 2})$$

Où : B : vecteur des coefficients du modèle ;

X^T : transposé de la matrice X des effets ;

X : matrice des effets (N, M) ;

Y : vecteur des réponses.

A.2. Analyse statistique

A.2.1. Vérification de la signification des coefficients

La vérification de la signification des coefficients de l'équation (Eq. A – 1) se fait par le calcul de t_j en utilisant la relation de Student suivante :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{Eq. A – 3})$$

Où : $S_{b_j}^2 = C_{jj} S_{rep}^2$: écart quadratique moyen d'un modèle de second ordre

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté $f(n_0-1)$, la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de $t_{\alpha}(f = n_0-1)$. De ce fait, si :

- $t_j > t_{\alpha}(f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- $t_j < t_{\alpha}(f)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

A.2.2. Validation de modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs. Pour cela, nous faisons appel aux tests de Fisher :

1. Recherche de biais

L'objectif de cette analyse est de vérifier si les effets retenus comme influents sont réellement associés aux facteurs et aux interactions considérées. Pour cela, nous comparons la variance résiduelle S_{res}^2 à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 par le test de

Fisher-Snedecor donné par la formule suivante :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{Eq. A - 4})$$

$$\text{Avec : } S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N-P} ; \quad S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y})^2}{n_0-1} ; \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0}$$

Où : $n_0 - 1, N - P$: degrés de liberté ;

P : nombre de coefficients significatifs ;

y_i : réponse mesurée ;

\bar{y} : moyenne arithmétique des mesures effectuées au centre du domaine d'étude.

Si $F_{cal} < (0,095, N - P, n_0 - 1)$, alors le modèle est considéré sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

2. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante :

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{(P-1)}}{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{(N-P)}} \quad (\text{Eq. A - 5})$$

Où : \bar{y} : moyenne arithmétique des résultats des essais, elle est calculée par $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$

Si le rapport de l'équation (Eq. A - 5) est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = P - 1$ et $f_2 = N - P$, alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

3. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Eq. A - 6})$$

Plus la valeur de ce coefficient s'approche de 1, plus le modèle est représentatif

[1] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans complets à deux niveaux et du plan composite centré, Polie copier de cour, Université de Bejaia, Algérie, (2015).

Table de Student

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Table de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

V_1 : degrés de liberté au numérateur

V_2 : degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'extraction d'un colorant cationique, violet de gentiane (VG), en solution aqueuse par une membrane à base de polystyrène (PS). Cette application particulière a un double impact sur l'environnement, elle est lancée dans le but de traiter des eaux résiduelles. A cet effet, elle contribue à l'élimination et la valorisation des déchets (colorants) issus des rejets industrielles particulièrement le textile. Cette étude a pour objectif principale la modélisation et l'optimisation, par les plans d'expériences, de l'extraction du VG par la membrane élaborés. Une élaboration d'une membrane plastifiée, en utilisant du polystyrène (PS) comme polymère de base, un acide oléique comme extractant et de l'huile de lin comme plastifiant, été d'abord élaborée pour pouvoir extraire le violet de gentiane. Les membranes obtenues ont été caractérisées par IR et DRX. L'optimisation des paramètres d'extraction du VG en solution aqueuse est accomplie par un modèle de second degré basé sur le plan composite centré. D'autre part, Une modélisation de la cinétique de l'extraction du colorant à été réalisée.

Mots clés : Polystyrène (PS), Acide Oléique (AO), extraction, violet de gentiane(VG).

Abstract

In the present work, we are interested in the study of the extraction of a cationic dye, gentian violet (VG), in aqueous solution by a polystyrene (PS) -based membrane. This particular application has a double impact on the environment; it is launched with the aim of treating residual water. . To this end, it contributes to the elimination and recovery of waste (dyes) from industrial waste, particularly textiles. The main objective of this study is the modeling and optimization by design of experiments of GV extraction by the PS-OA membrane developed. A construction of a plasticized membrane, using polystyrene (PS) as the base polymer, oleic acid as an extractant, and linseed oil as a plasticizer, was first carried out to be able to extract gentian violet. The membranes obtained were characterized by IR and DRX. Optimization of the extraction parameters of GV in aqueous solution is optimized by a second degree model based on the composite plane centered. On the other hand, a modeling of the kinetics of the extraction of the dye was carried out.

Keywords : Polystyrene (PS), Oleic Acid (OA), extraction, gentian violet (GV).

ملخص

ذكي العمل الحالي، نحن مهتمون بدراسة استخراج صبغة كاتيونية، الجانتيان البنفسجي (VG)، في محلول مائي بواسطة غشاء أساسه البوليسيتيرين (PS). هذا التطبيق الخاص له تأثير مزدوج على البيئة، تم إطلاقه بهدف معالجة مياه الصرف الصحي. ولهذه الغاية فإنه يساهم في القضاء على النفايات الصلبة (والمخلفات الصناعية) من النفايات الصناعية، وخاصة المنظفات. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو نمذجة وتحسين، من خلال تصميم التجارب، استخراج VG بواسطة الغشاء المطور. تطوير غشاء بالسينتيد باستخدام البولسترين (PS) كبوليمر أساسي، وحمض الأوليك كمستخلص وبذر اللذان تم تطوير الزيت كملدنات أول مرة ليكون قادراً على استخراج البنفسج الجانتيان. تميزت الأغشية التي تم الحصول عليها بالشفرة تحت الحمراء DRX. يتم تحقيق أمثلية معاملات استخراج VG في محلول مائي بواسطة نموذج من الدرجة الثانية يتمدد على المستوي المركب من ناحية أخرى تم نمذجة حركية استخراج الصبغة.

الكلمات المفتاحية : البوليسيتيرين (PS)، حمض الأوليك (AO)، الاستخراج، الجانتيان البنفسجي (VG).