

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

CHIKH Khaoula
BOUDIB EL HEIT Asma

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie chimique

**Application des plans de mélange pour la formulation
des polymère modifiés destinés à l'élimination des
molécules organiques en solutions aqueuses.**

Déposer le 30/06/2022

Devant le jury composé de :

M ^{me} F. HAMMACHE	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
M ^{me} D. BELLACHE	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
M ^{me} S. AITALI	MCB	UAMO, Bouira	Encadrante
M ^{me} S. ZIANI	MCA	UAMO, Bouira	Co-encadrante

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions « Dieu » de nous avoir donné la force, la volonté et le courage d'accomplir ce modeste travail.

*Je tiens tout particulièrement à adresser mes remerciements à notre encadrante Madame **Salima ALI ALI** pour son soutien, son aide, sa patience et sa disponibilité ainsi que pour ses précieux conseils.*

*Nous adressons un remerciement particulier à notre co-encadrante Madame **Salima ZIANI** pour ses précieux conseils et son orientation durant toute la période du travail.*

*Nous tenons à remercier notre chef de département Madame **Dalila HADIOUCHE**.*

Nous remercions les membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail.

*Nous tenons à rendre un hommage respectueux aux ingénieurs du laboratoire, à savoir **Madame Boras, Madame Si Larbi, Madame khelal**, qu'elles trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude pour leurs précieux conseils et leurs encouragements.*

Un grand merci à nos parents, nos chers frères et nos sœurs pour leurs amours, leurs encouragements, leurs aides et leurs tendresses.

Merci 

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mon grand père et ma grand mère ;

La famille BELKAALOUL petits est grands ;

Ma sœur et ma collègue de travail BOUDIB EL HEIT ASMA ;

*Mes amis intimes : OUSSAMA, NADJELA, IBTISSEM, SALIHA,
BOUCHERA, KENZA, SANA, HANINE, SOUMIA;*

*Mes amis de la promotion Master II, Génie Chimique de
BOUIRA ;*

Tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire ;

Tous ceux que j'aime.

C.KHAOULA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mon père et Ma mère, lumière de ma vie ;

Ma sœur SONDES ;

Mes frères : WALID, SOHAIB ;

Mon mari AHMED et la famille NADJI ;

Ma sœur et ma collègue de travail CHIKH KHAOULA ;

*Mes amies intimes : RANDA, SIHAM , IMAN, HANINE,
SOUMIA ;*

*Mes amis de la promotion Master II, Génie Chimique de
BOUIRA ;*

Tous ceux qui m'ont aidé durant mon parcours universitaire ;

Tous ceux que j'aime.

B.ASMA

Liste d'abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux

Liste d'abréviation

AO : acide oléique.

HL : l'huile de lin.

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

VG : violet de gentiane.

MV : méthyle violet.

pH : potentiel d'hydrogène.

PS : polystyrène.

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

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

Liste des figures

Chapitre II

Figure II. 1 : Formule développée du polystyrène.	21
Figure II.2 : Film membranaire issu du polystyrène modifié par acide oléique en présence de l'huile de lin.	23
Figure II. 3 : Schéma de la procédure d'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO.....	24
Figure II. 4 : Courbe d'étalonnage du violet de gentiane à $\lambda=583,5$ nm	24

Chapitre III

Figure III-1 : Domaine d'étude délimité par les contraintes doubles.	26
Figures III-2 : Emplacement des mélanges utilisés pour l'élaboration du modèle linéaire.	28
Figure III-3 : Evolution du rendement d'extraction théorique en fonction du rendement d'extraction mesuré.....	31
Figure III-4 : Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO-HL à pH=7 et à température ambiante.	32
Figure III-5 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO-HL à pH=7 et une température ambiante.	34
Figure III-6 : Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO-HL à pH=7 et à température ambiante.....	35

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Propriétés chimiques et la structure du VG.....	4
--	---

Chapitre II

Tableau II-1 : Propriétés physiques et chimiques du violet de gentiane.....	20
Tableau II-2 : Propriétés physiques et chimiques du polystyrène.....	20
Tableau II-3 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide oléique.....	21
Tableau II-4 : Propriétés physicochimiques de dichlorométhane.....	21
Tableau II-5 : Propriétés physiques et chimiques de l'huile de lin.....	22

Chapitre III

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	25
Tableau III-2 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de premier degré.	28
Tableau III-3 : Valeurs du rendement d'extraction au centre de domaine d'étude.....	28
Tableau III-4 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.....	29
Tableau III-5 : Valeurs des t_j de modèle d'extraction de VG.....	29
Tableau III-6 : Valeurs des erreurs relatives aux frontières du domaine d'étude.....	30
Tableau III-7 : Constantes calculées à partir du modèle pseudo premier ordre.....	33
Tableau III-8 : Constantes calculées à partir du modèle pseudo second ordre.....	34

Tableau III-9: Constantes de diffusion calculées à partir du modèle intraparticulaire.....35

Tableau III-10 : Constantes de diffusion calculées à partir du modèle à l'équilibre.. **Erreur ! Signet non défini.**

Table des matières

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.	

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Colorants synthétiques	3
I.1.1. Colorants triphénylméthanes	3
I.1.2. Violet de gentiane (Violet de méthyle)	3
I.1.3. Domaine d'application du violet de méthyle	4
I.1.4. Toxicité des colorants cationiques (violet de gentiane)	4
I.2. Traitement des eaux contaminées par des colorants	5
I.2.1. Procédés chimiques.....	5
I.2.2. Procédés physicochimiques	6
I.2.3. Echange d'ions.....	7
I.2.4. Adsorption	7
I.2.5. Extraction liquide-solide	8
I.3. Mécanisme d'extraction.....	8
I.4. Membrane polymère utilisée dans l'extraction solide liquide	10
I.4.1. Procédures d'élaboration des membranes par inversion de phase	10
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	13
I.6. Cinétique d'extraction de colorant.....	13
I.6.1. Selon la réaction.....	14

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.

Chapitre II : Procédures expérimentales Et méthodes d'analyse

II.1. Produit.....	20
II.1.1. Violet de gentiane.....	20
II.1.2. Polymère de base : Polystyrène	20
II.1.3. Extractant : Acide Oléique.....	20
II.1.4. Solvant de préparation du polystyrène modifié : Dichlorométhane	21
II.1.5. Plastifiant : Huile de lin	22
II.2. Procédures et méthodes d'analyses	22
II.2.1. Lavage et nettoyage de polymère.....	22
II.2.2. Élaboration des membranes	22
II.2.3. Extraction en système batch	22
II.2.4. Spectroscopie UV-Visible.....	25

Références bibliographiques.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Modélisation par le plan de mélanges	25
III.1.1. Plan d'expérimentation	25
III.1.2. Elaboration du modèle de premier degré	27
III.1.3. Analyse statistique de l'équation de régression	29
III.2. Etude de la cinétique d'élimination de violet de gentiane par la matrice (PS-AO-HL).....	32

III.2.1. Pseudo premier ordre	32
III.2.2. Pseudo second ordre	33
III.2.3. Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris.....	35
Références bibliographiques.	
Conclusion générale.....	37
Références bibliographiques.	
Annexes.	

Introduction générale

Introduction générale

Compte tenu du fait qu'au cours du siècle dernier, la consommation d'eau a augmenté de plus de deux fois (la vitesse) la croissance démographique. De ce fait la rareté de l'eau est devenue l'un des sérieux problèmes du monde durant ce dernier siècle [1].

La beauté naturelle de l'eau diminue en raison de l'apport accru de polluants organiques et inorganiques. Parmi les principaux polluants de l'industrie les colorants qui sont intrinsèquement toxique et qui peuvent être classés comme cationiques, anioniques et neutres selon leurs présences en solution aqueuse. Ces polluants mettent non seulement en danger la vie marine, mais introduisent également des résidus nocifs dans la chaîne alimentaire humaine. 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. C'est l'un des principaux effets secondaires du développement technologique [2].

Pour cette raison, certaines techniques de traitement avancées peuvent être appliquées, notamment : l'adsorption [3], l'électrocoagulation [4], la photocatalyse [5], l'oxydation électrochimique [6], les procédés membranaires [7], etc. Les technologies à base de membranes se distinguent comme des alternatives potentielles en raison de leur grande sélectivité et de leur facilité d'utilisation. Compatibilité environnementale élevée pour réduire la production de déchets et éliminer les colorants en solutions aqueuses. Cette technique semble la plus efficace que les procédés traditionnels, lesquels non seulement produisent des boues et des résidus supplémentaires pendant le traitement, mais ne peuvent pas non plus retenir le colorant et l'éliminer complètement [8]. Les membranes polymères à inclusion (PIMs) sont considérées comme les membranes les plus favorables dans les applications de purification de l'eau suite à leur haute résistance mécanique, thermique et chimique [9]. La membrane polymère plastifiée contient une phase liquide porteuse et un plastifiant, et dans certains cas des modificateurs. Le composant liquide est encapsulé dans la matrice polymère par interaction chimique. Les plastifiants favorisent la diffusion du soluté en créant des microcanaux liquides dans la membrane. Par conséquent, la plupart des extractants utilisés présentent une toxicité, pour remédier à ce problème, Il sera donc intéressant de trouver un transporteur

alternatif moins polluant. Dans l'intérêt de préserver l'environnement à moindre coût, nous sommes toujours à la recherche d'une alternative meilleure, plus saine et plus rentable, c'est dans ce contexte que ce travail s'effectue.

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, 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 chapitre trois présente l'ensemble des résultats et discussions aux différentes étapes suivies pour l'élaboration du modèle mathématique de simulation du rendement d'extraction de violet de gentiane (VG) par une matrice, cette dernière à été réalisée à partir d'un plan de mélange, 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.

Références bibliographiques

- [1] **S. Mansouri, R. Davarnedjad, T. Matsuura, A. F. Ismail**, Test de polymère, Test des polymères, 84 (2020) 106381.
- [2] **M. A. Minhas, A. Raouf, S. Rauf, F. T. Minhas Muhammad, N. Mémon, A. Jabbar, M. I. Bhangar, I. Malik**, (Technologie de séparation et de purification), Technologie de séparation et de purification, 272 (2021) 118883.
- [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 (2008) 364-375.
- [4] **M. Garajehdaghi, 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 (2019) 191-197.
- [5] **C.H. Nguyen, M.L. Tran, T.T. Van Tran, R.S. Juang**, Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites, Separation and Purification Technology, 232(2020) 115962.
- [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 (2018) 1-7.
- [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 (2014) 3708-3719,
- [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. Environmental Technology. 41(2020) 3069-3080.
- [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 8 (2018) 1-20.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Cette synthèse bibliographique présente un certain nombre d'informations relatives au sujet. 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 aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [1].

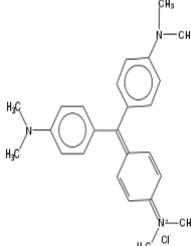
I.1.1. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [2]. Ils sont dérivés du triphénylméthane, un composé hydrocarboné avec trois cycles benzéniques sur son carbone central. La forte coloration du triphénylméthane provient de son système conjugué volumineux. C'est-à-dire que le carbocation central est conjugué à trois cycles benzéniques et la charge positive est donc fortement délocalisée [2].

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

Le cristal violet ou violet de gentiane (VG), également connu sous les noms de : violet de méthyle 10B, le chlorure de pararosaniline hexaméthyl ou pyocyanin, est un colorant triphénylméthane du groupe des rosanilines (tableau I.1). Le nom de violet de gentiane a été utilisé à l'origine pour un mélange de colorants Pararosaniline (violet de méthyle), mais il est maintenant souvent considéré comme un synonyme de cristal violet. Le nom fait référence à sa couleur, étant semblable à celle des pétales d'une fleur de gentiane, il n'est pas fait de gentiane ou de violette

I-1 : Propriétés chimiques et la structure du VG [3].

Nom du colorant	Violet de gentiane	
Numéro d'index de couleur	CI 48770	
Formule chimique	$C_{25}H_{30}ClN_3$	
Nom IUPAC	Chlorure de 4-[4,4'- néthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien- 1-llidène]diméthylammonium	
Aspect	Poudre cristalline verdâtre	
Masse moléculaire	407,79 g/mol	

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

Ces colorants sont largement utilisés dans les industries du papier et du textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [4, 5]. Leur utilisation n'est pas limitée à l'industrie textile, mais également dans le domaine médical, comme ingrédient actif dans les colorations biologiques de Gram pour la classification bactérienne et comme agent antifongique chez les poissons et les volailles [6, 7].

I.1.4. Toxicité des colorants cationiques (violet de gentiane)

I.1.4.1. Effets dangereux sur la santé

Les colorants cationiques particulièrement le VG présente un danger sur la santé. Il se trouve que, l'inhalation de la poussière de ce colorant provoque généralement l'irritation des muqueux et des difficultés respiratoires. Son ingestion cause des nausées, des vomissements, des troubles d'intestinaux, des maux de tête, des vertiges et des troubles gastro-intestinaux. Il peut entraîner des effets irréversibles sur les yeux, tels que des lésions des tissus oculaires ou une dégradation importante de la vue (destruction de la cornée, une opacité persistante de la cornée, une inflammation de l'iritis). Des effets cancérogènes peuvent être suspectés chez l'homme dans le cas d'un contact prolongé et avec de grandes quantités. C'est un agent réactif facile à utiliser,

cependant il est très toxique en cas d'ingestion ou d'absorption par la peau. Il convient donc de prendre le plus grand soin lors de son utilisation et de porter les vêtements protecteurs appropriés [8].

I.1.4.2. Effets dangereux pour l'environnement

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants basique, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [9].

I.2. Traitement des eaux contaminées par des colorants

L'eau est la substance la plus répandue sur la surface terrestre et elle constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie. Donc il faut admettre combien il est important de ne pas la gaspiller ou la polluer. Par conséquent, il faut la traiter quel que soit son usage, domestique ou industriel et éviter ainsi des rejets pollués dans le milieu naturel. Dans ce qui s'en suit quelques procédés de traitement ;

I.2.1. Procédés chimiques

A. Procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques (colorants), en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux

produits solubles et moins toxiques. Soit comme complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration [10].

B. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques [11]. Ces procédés consistent à faire dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photo catalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles (OH) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus Photo-Fenton, qui a largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène a aussi émergé depuis quelques années [12].

1.2.2. Procédés physicochimiques

A. Coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un flocculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en

contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floes lors du traitement de filtration [13].

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants [14]. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

I.2.3. Echange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions).

Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations des ions métalliques à l'entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0.05 à 0.1 mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet, par exemple, l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [15, 16]. Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants lignocellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz modifiées par l'acide chlorhydrique [17] ou par l'acide tartrique [18].

I.2.4. Adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Dans le but de différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption

de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [19]. C'est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [20,21]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et 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.

I.2.5. Extraction liquide-solide

La technologie d'extraction liquide s'est avérée être un moyen efficace pour récupérer et séparer sélectivement les ions métalliques en solution aqueuse, cela combine non seulement les avantages de l'échange d'ions et de l'extraction liquide-liquide, mais assure également une meilleure répartition de l'extrait. Molécules entre la phase liquide et la phase solide. Ce procédé consiste à mettre en contact une solution aqueuse (pH prédéterminé) contenant un ion métallique ou organique à séparer ou extraire avec une certaine quantité d'un solide fonctionnel. L'extraction est réalisée par échange d'ions entre l'agent complexant (extractant) et la molécule à extraire [22].

Le mélange est agité pendant un temps donné et à une température donnée. Évolution de la concentration des contaminants dans les phases traitées et surveillées au fil du temps [22].

I.3. Mécanisme d'extraction

Selon la nature des interactions mises en jeu par l'extractant, on classe les phénomènes d'extraction en 4 catégories essentielles qui sont :

- ✓ l'extraction par solvation
- ✓ l'extraction par échange de cations
- ✓ l'extraction par chélation
- ✓ l'extraction par échange d'anions

a) Extraction par solvation

Il s'agit d'une extraction par solvation des espèces moléculaires de la matrice polymère. Les graines extraites sont solvatées sous une forme moléculaire

électriquement neutre. Les composés solvates les plus couramment utilisés sont les composés phosphorylés tels que l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et le phosphate de tributyle (TBP). Les composés de solvatation ont des atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote qui peuvent donner des paires d'électrons à la liaison. Les extracteurs sont des bases de Lewis hydrophobes qui agissent par l'intermédiaire de leurs forces donneuses et induisent des interactions de type accepteur-donneur avec des espèces métalliques neutres en phase aqueuse. Cet échange s'exprime selon l'équation [23].



Avec:

mX : représente le sel à extraire dissout dans la phase aqueuse en présence de l'anion X^-

M^{m+} : nombre de molécules de transporteur nécessaire à l'extraction d'un seul cation;

MX_m : complexe formé entre le transporteur et le sel extrait par le polymère modifié ;

b) Extraction par échange de cations

Les extractants appartiennent à la classe des acides et échangent leur hydrogène acide par le métal, formant ainsi un sel métallique. Cependant leur efficacité d'extraction dépendra de leur pouvoir acide. Ainsi, les acides carboxyliques seront de moins bons agents d'extraction que les acides sulfoniques et phosphoriques. L'extraction se produit donc par simple réaction de l'acide de la phase organique avec les cations de la phase aqueuse [23]:



Avec :

HR : extractant (transporteur) acide en phase organique;

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

c) Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant. Elle possède donc, d'une part, un

groupe fonctionnel acide faible -OH ou -SH et, d'autre part, un atome donneur d'électrons, généralement oxygène ou azote. Tandis que l'hydrogène acide est remplacé par une charge du cation métallique à extraire, ce qui sature ses électrovalences, ce dernier est simultanément solvatoé par l'atome donneur, ce qui sature ses sites de coordination. Il se forme ainsi un cycle qui sera particulièrement stable, s'il comporte cinq ou six maillons [23].

d) Extraction par échange d'anions

L'extractant se présente sous la forme d'un cation organique laissant passer le métal sous forme d'anion métallique dans la phase organique (membrane). Différents sels organiques (sels d'ammonium...) échangent des contre-ions (chlorures, sulfates...) avec des anions extraits de la phase aqueuse. Pour la formation de paires d'ions comme exemple d'extraction avec Aliquat 336 [24].

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

Les membranes sont de fines couches de matériau de quelques centaines de nanomètres à plusieurs millimètres d'épaisseur, constituées principalement d'une phase organique (diluante/complexant) piégée dans une matrice polymère plastifiée à l'aide de plastifiants appropriés. Par conséquent, ce mécanisme peut empêcher la dispersion et la libération de la phase organique (support) vers les deux phases aqueuses adjacentes, ce qui entraîne une meilleure stabilité de la membrane. La membrane permet l'immobilisation ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans le mélange et/ou entre les deux milieux dont elles sont séparées [25].

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

L'inversion de phase est le processus par lequel un polymère passe d'un état liquide à un état solide de manière contrôlée. La coagulation est généralement initiée par le passage d'un état liquide unique à deux états liquides (stratification liquide-liquide). À un moment donné du processus de séparation de phases, l'une des phases liquides (phase riche en polymère) se solidifie pour former une matrice solide. En contrôlant les premières étapes de la transition de phase, la morphologie de la

membrane peut être contrôlée, les membranes poreuses et non poreuses peuvent être préparées [26,27].

Le processus d'inversion de phase peut être divisé en plusieurs techniques : évaporation de solvant, précipitation par évaporation contrôlée, précipitation thermique, précipitation en phase vapeur et précipitation par imprégnation [28].

a) Précipitation par évaporation du solvant

Un film mince de la solution contenant le polymère et le solvant est étalé sur le support et placé sous atmosphère inerte. Un film se forme lorsque le polymère se solidifie après évaporation du solvant. C'est la technique utilisée dans ce travail pour préparer des films à base de polystyrène [29];

b) Précipitation à partir de la phase vapeur

Un film de solution contenant le polymère et le solvant placé dans une atmosphère constituée de vapeur de non-solvant saturée par le solvant de la solution. Les non-solvants sont des substances dans les quelle le polymère est insoluble. L'atmosphère étant saturée en solvants, les solvants présents sur le film ne s'évaporent pas. Cependant, comme le film n'est pas un solvant, il diffuse dans tout le film et finit par précipiter le polymère pour former le film [29].

c) Précipitation par évaporation contrôlée

Dans ce procédé, le polymère est dissous dans un mélange contenant un solvant et un non-solvant (le mélange agit comme un solvant pour le polymère). Le solvant étant plus volatil que le non-solvant, son évaporation entraîne une augmentation de la concentration du non-solvant et du polymère dans le film, ce qui conduit finalement à la précipitation du polymère et à la formation du film [30].

d) Précipitation thermique

Cette méthode permet la préparation de membranes à partir de systèmes binaires constituées de polymère et de diluant. Le point de départ est une solution homogène de polymère à température élevée. La solution est ensuite déposée sur un support et refroidie pour induire une séparation de phases et une solidification. Le diluant piégé dans la matrice polymère lors de la séparation des phases et du durcissement peut

ensuite être éliminé par extraction avec un solvant pour obtenir une membrane de microfiltration [30].

e) Précipitation par immersion

La solution comprenant le polymère, le solvant et dans certains cas le non-solvant est étalée sur le support. Il est ensuite plongé dans un bain de coagulation contenant un non-solvant. La formation de film se produit lorsque le solvant quitte le film de solution vers le bain de coagulation, ce qui entraîne la précipitation du polymère. Le solvant étant très soluble dans le non-solvant, il se produit un transfert de solvant du film vers le bain de coagulation. Parmi les différentes variantes de la méthode d'inversion de phase, la méthode de précipitation par immersion est la plus couramment utilisée [30].

I.4.2. Composition d'une membrane polymère

Les membranes polymères plastifiées se composent de trois parties :

- ✓ **Un polymère de base thermoplastique** qui augmente la résistance mécanique du film [31]. C'est le matériau de base qui sert de support porteur. Les deux polymères de base les plus couramment utilisés dans le développement de ces membranes sont le triacétate de cellulose TAC [32] et le chlorure de polyvinyle PVC [33,34]. Ce choix se résume à leur compatibilité avec divers transporteurs commerciaux. Plus récemment, la recherche s'est concentrée sur des polymères plus sains utilisés dans l'industrie alimentaire, tels que le polystyrène (PS) [35] et le chitosane [36] ;
- ✓ **Un plastifiant** qui augmente la distance entre les molécules de polymère de base, réduisant ainsi l'interaction entre elles et fournissant une certaine élasticité au film. Il doit également garantir une solubilité adéquate de l'agent d'extraction utilisé et une mobilité adéquate du complexe soluté-support pendant le transport. Les deux propriétés physiques des plastifiants qui ont le plus d'impact sur le flux de transport sont la constante diélectrique (ϵ) et la viscosité (η). Les plastifiants les plus couramment utilisés dans la production de MPP est le 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) [37]. et éther de 2-nitrophénylpentyle (2-NPPE) [29] ;

- ✓ **Agent complexant (transporteur/extractant)** : L'extraction à travers des membranes polymères plastifiées est généralement réalisée à travers un support, qui est essentiellement un complexe agent complexant, échangeur d'ions, support qui forme un métal qui se lie à la membrane et facilite le passage des ions métalliques. Ce dernier [30]. Les réactions chimiques impliquées dans le transport des membranes polymères d'inclusion sont les mêmes que celles de l'extraction par solvant. Les complexants utilisés dans ces membranes sont généralement commerciaux et peuvent être basiques, acides ou neutres.

I.4.3. Polystyrène comme polymère de base

Le polystyrène est polymérisé à partir du styrène. Le styrène est un produit de raffinage du pétrole. Le polystyrène peut être mélangé avec du gaz pour former un matériau très léger. Trois types de polystyrène peuvent être distingués :

- Le polystyrène cristal est nommé pour son aspect transparent;
- Le polystyrène à fort impact se caractérise par l'ajout de plastifiant ou de caoutchouc ;
- Polystyrène expansé ou obtenu à partir d'un mélange de polystyrène et de gaz pour donner un matériau blanc et léger.

Le polystyrène standard se caractérise par sa fragilité et son module d'Young élevé. Par conséquent, il ne peut pas être utilisé à des températures allant jusqu'à -40°C. Sa stabilité dimensionnelle est très bonne. Le polystyrène cristal est principalement utilisé pour le conditionnement des produits laitiers (yaourt, chantilly, desserts lactés) et des gobelets des distributeurs automatiques. Le polystyrène expansé (PSE) est utilisé dans la fabrication de palettes à plateaux, de matériaux de calage (appareils électroménagers) est des boîtiers de télévision [38].

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

L'élasticité du polystyrène a conduit les chercheurs à utiliser dans le domaine de la séparation et de l'extraction des polluants organiques et inorganiques. Le tableau suivant présente les principales taches d'extraction effectuées à partir de ce polymère.

I.6. Cinétique d'extraction des colorants

En général, on peut supposer que le mécanisme d'élimination d'un colorant par adsorption ou bien extraction sur un matériau comportent quatre étapes [39]:

1. **Diffusion libre en volume:** le transfert de colorant de la solution à la surface de la membrane;
2. **Diffusion dans le film:** diffusion du colorant de interface à la surface du film ;
3. **Diffusion dans les pores ou diffusion intra-particulaire:** le transport du film de colorant sur la surface dans les pores ;
4. **Réaction chimique :** adsorption du colorant sur le site actif à la surface du matériau par échange d'ion, formation de complexes et/ou chélation ;

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

I.6.1. Selon la réaction

Les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo second ordre sont les plus appliqués.

- Le modèle de pseudo-premier ordre basé sur la capacité d'adsorption (Lagrange) [40] est une équation de vitesse du premier ordre développée pour décrire la cinétique d'adsorption dans les systèmes liquide-solide. Généralement applicable aux 30 premières minutes du phénomène d'adsorption, le modèle peut être représenté par 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 : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

- Le modèle de pseudo-second ordre est également basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est souvent utilisé pour décrire des phénomènes d'adsorption de type chimisorption [41]. 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 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

1.6.2. Selon la diffusion

Il existe deux modèles : la diffusion externe et la diffusion interne ou intra-particulaire

- La diffusion intra-particulaire est souvent l'étape limitant la vitesse dans de nombreux processus d'adsorption, en particulier dans les réacteurs agités fermés. La possibilité de diffusion intra-particulaire peut être explorée à l'aide du modèle de diffusion intra-particulaire, qui est représenté par l'équation suivante [42].

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

Avec :

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

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:

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

Avec:

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L);

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

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

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. élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse via une membrane à base de triacétate de cellulose (CTA) avec l'ajout de calix-4-arène (EDC) comme support et de 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) comme support. Etudié L'efficacité d'extraction de la matrice synthétisée (EDC-CTA) a été optimisée en faisant varier le pH, la température, la vitesse d'agitation et la concentration d'EDC et de colorant dans les phases source et réceptrice, tout en utilisant BM comme colorant modèle cationique. Un taux d'extraction de 90 % a été atteint dans des conditions optimisées. L'efficacité d'extraction EDC-PIM est restée même après 10 cycles consécutifs, offrant une excellente stabilité et un potentiel d'utilisation répétée dans des applications industrielles et commerciales. Enfin, l'EDC-PIM synthétisé a été utilisé pour extraire sélectivement deux colorants cationiques, le rouge basique et le bleu du Nil, à partir d'eaux usées industrielles dans des conditions optimisées. Les efficacités d'extraction EDC-PIM était reproductible dans tous les cas. La réutilisabilité et la stabilité de l'EDC-PIM le rendent idéal pour récupérer les colorants cationiques des eaux usées industrielles [42].

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 [29]. 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 (PVC) a été utilisé pour créer une membrane pour extraire de malachite green (MG) des eaux usées. Cette méthode utilise le PIM composé de PVC comme polymère de base, de B2EHP comme extractant et de DOP comme plastifiant. Le processus d'extraction est basé sur l'utilisation de B2EHP qui transfère quantitativement les espèces MG d'une phase aqueuse d'alimentation dans une autre phase aqueuse réceptrice à travers une phase organique solide, PIM. L'efficacité dépendait de trois paramètres, à savoir l'optimisation de la membrane, la concentration initiale de colorant et le pH de la solution d'alimentation. En utilisant le meilleur PIM avec une composition de PVC 50 % poids (m/m) : B2EHP 40 % poids (m/m) : DOP 10 % poids (m/m). Les résultats ont montré un pourcentage d'extraction supérieur à 98% et 96% pour des concentrations en colorant de 50 et 100 mg.L⁻¹ respectivement [43].

L'élimination des colorants acides à travers le même type de membrane a été rapportée par Ait Ali et al , Dans cette étude, des membranes polymères à inclusion (PIM) constituées de triacétate de cellulose (CTA) comme polymère de base, de 2-nitrophényl octyl éther comme plastifiant et de chlorure de tricaprylméthylammonium (Aliquat 336) comme transporteur de deux colorants acides (jaune erionyl, et le rouge bordeaux acide) en solution aqueuses. L'extraction a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres à savoir, le pH de la solution aqueuse entre (2-9), la concentration de l'Aliquat 336 dans la membrane (5-30 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$), la concentration du colorant (50-

250 ppm) et la vitesse d'agitation (250–400 tr/min). Dans les conditions optimales, un rendement d'extraction de 99 % a été enregistré. Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour modéliser l'adsorption de JEA ET RBA par les PIMs à l'équilibre. Les équations de Langmuir ont enregistré un facteur de régression R^2 (0,95, 0,95) plus important que les équations de Freundlich (0,96, 0,904) et de Temkin (0,873, 0,909) CTA-Aliquat 336. La cinétique d'extraction des colorants par les MIPs est modélisé par le pseudo premier ordre, pseudo seconde ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire.. Selon les résultats obtenus les R^2 du second ordre sont plus importants que ceux du premier ordre, ce qui notifie que la cinétique d'extraction des colorants par les MIPs est régi par le pseudo second ordre [21].

Références bibliographiques

- [1] : **Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff**, « Chimie industrielle», 2ème édition, Edition DUNOD (1996).
- [2] : **A. Benosman** , Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, Algérie, (2011).
- [3]: **K. Bellir, I. Sadok Bouziane, Z. Boutamine, M. Bencheikh Lehocine, A-H. Meniai**, Sorption Study of a Basic dye 'gentian violet' from Aqueous Solutions Using Activated Bentonite, Energy Procedia 18 (2012) 924 – 933.
- [4] : **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).
- [5]: **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).
- [6]: **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).
- [7] : **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).
- [8] : **F. Ramade**, Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Ediscience International, Paris, (2000)
- [9] : **C. Bliefert, R. Perraud**, Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, (2004).
- [10] : **G. Crini, P. M. Badot**, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». Revue, pp. 15-62 (2007).
- [11]: **A. Ozcan, Y. Şahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan**, "Degradation of picloram by the electro-Fenton process". J. Hazard. Mater. 153 (1-2), 718-727, (2008).
- [12] : **J. C. Imon, B. Dauby, S. Nonet**, « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », Revue Scientifique des ISILF n°22, (2008).

- [13]: **Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune**, « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).
- [14]: **S. H. Abdelhalim, A. M. A. Shehata, M. F. El-Shahat**, "Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials", *Water Research*, vol. 37, pp. 1678-1683 (2003).
- [15]: **T. Robinson, G. Mc. Mullan, R. Marchant, P. Nigam**, « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative », *Bioresource Technology*, vol. 77, pp. 247-255 (2001).
- [16]: **T. G. Chua, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, S. Y. Thomas Choong**, "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", *Desalination*, vol. 175, pp. 305-316 (2005).
- [17]: **U. Kumar, M. Bandyopadhyay**, "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk", *Bioresour. Technol.*, 97, 104–109 (2006).
- [18]: **K.K. Wong, C.K. Lee, K.S. Low, M.J. Haron**, "Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions", *Chemosphere*, 50, 23–28 (2003).
- [19]: **P. Wuithier**, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, (1972).
- [20]: **I. Gaballah, G. Kilbertus**, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemistry Exploration*. 62 (1998) 241-286.
- [21]: **C.E. Chitour**, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide- solide, Édition O.P.U. Alger, (1992).
- [22]: **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).
- [23]: **E. M. Saoud**, Modélisation de l'extraction du Cuivre et du cobalt en milieu chlorure par le chlorure de tri-iso-octylammonium, université des sciences techniques de Lille Flandres-Artois , France
- [24]: **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).

- [25] : **P. Jean-Claude**, Chimie des complexants et environnement, Rapport du groupe de travail de la mission, CEA R 5810 France, (1998).
- [26] : **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).
- [27] : **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).
- [28] : **I. pinnau**, B. Freeman, Formation and modification of polymeric membranes: Overview, Membranes Formation and Modification, 283, 310-319, (2006).
- [29] : **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, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri , TIZI-OUZOU, Algérie, (2011).
- [30] : **S. Aitali**, Transport facilité de solutés organiques par des membranes d'affinité, Thèse de Doctorat, Université A.Mira-Bejaia, Algérie, (2016).
- [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 solution by polymer inclusion membrane (PIMs). Desalination and Water Treatment, 57, 3708- 3719, (2014).
- [34] : **A. M. Neplenbroek**, D. Bargeman, C. A. Smolders, Mechanism of supported liquid membrane degradation-emulsion formation, Journal of Membrane Science, 67, 133-148, (1992).
- [35] : **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).

- [36] : **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).
- [37] : **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).
- [38] : **M. Carrega**, Aide-mémoire Matières plastiques, 2ème Edition, (2009).
- [39] : **J.L. Cortina, N. Miralle, M. Angular**, Solvent impregnated resins containainigdi (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).
- [40] : **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).
- [41] : **J.L. Liberti, R. Passino**, Mass transfer and kinetics of ion exchange, ion exchange and solvent extraction, Dekker, New York, (1977).
- [42] : **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).
- [43] : **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)
- [44] : **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'analyses

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

Dans ce chapitre, nous présentons différents aspects pratiques de notre recherche. Nous énumérons les méthodes utilisées pour préparer les films de polystyrène pur et modifié, les techniques d'analyse adaptées à leur caractérisation et la procédure d'élimination du violet de gentiane par extraction solide liquide.

II.1. Produit

II.1.1.1. Violet de gentiane

Le colorant de base utilisé dans notre travail était le violet de gentiane, il est soluble dans l'eau et dans l'alcool [1], le tableau (II-1) ci-dessous montre ses propriétés physiques et chimiques.

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

Formule brut	$C_{25}H_{30}ClN_3$
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. Les propriétés du polymère sont rassemblées dans le tableau (II-2).

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

Masse volumique (g/cm)	1,06
Indice de réfraction	1.59
Solubilité	Dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques et les solutions organiques.
Indice de transition vitreuse (°C)	100
Indice de transition vitreuse (°C)	350

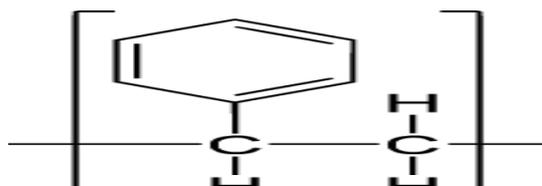


Figure II. 1 : formule développée de polystyrène.

II.1.3. Extractant : Acide Oléique

L'agent d'extraction que nous avons utilisé l'acide oléique, un acide gras monoinsaturé à 18 atomes de carbone. Son nom vient du latin oléum, qui signifie "huile". C'est l'acide gras le plus abondant dans la nature. Ses caractéristiques sont répertoriées dans le tableau (II-3)

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

Formule brute	$C_{18}H_{34}O_2$
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

Nous avons utilisé le dichlorométhane pour solubiliser le polystyrène. Le tableau (II-4), rassemble les caractéristiques physiques et chimiques du dichlorométhane.

Tableau II-4 : Propriétés physicochimiques du dichlorométhane [5].

Formule chimique	CH_2Cl_2
Masse molaire (g/mol)	84,93
Masse volumique (g/cm³)	1,33
Point d'ébullition (°C)	39,6

II.1.5. Plastifiant : Huile de lin

Le plastifiant utilisé dans notre travail est une huile végétale appelée huile de lin de la société El Captain. Il se caractérise par sa couleur jaune doré, son odeur assez prononcée et sa texture relativement fluide. Le tableau (II-6) résume ses caractéristiques physiques et chimiques.

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

Etat physique (20°C)	liquide visqueux limpide jaune.
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 du polymère

Le polystyrène cristal doit être nettoyé avant la fabrication. Pour cela, une solution de lavage a été préparée à l'aide d'un mélange éthanol/eau 2/1 contenant une quantité d'acide chlorhydrique (HCl) 4M [7]. La solution a été mise en contact avec une quantité de 5 g de polystyrène pendant 24 h pour éliminer les impuretés organiques et minérales. Enfin, le mélange a été rincé, filtré puis séché dans une étuve à 50°C.

II.2.2. Élaboration des membranes

Les membranes ont été élaborées selon le protocole cité dans la référence [8], où 0,2 g de polystyrène a été dissous dans du dichlorométhane ou sous agitation magnétique. En parallèle, des quantités connues d'acide oléique et du plastifiant (huile de lin) ont été dissoutes dans du dichlorométhane. Le mélange des deux solutions obtenues est versé dans une boîte Pétri de 9 cm. En fonction du temps, le solvant est évaporé à température ambiante sous pression atmosphérique pour produire un film polymère très fin, uniforme et flexible.

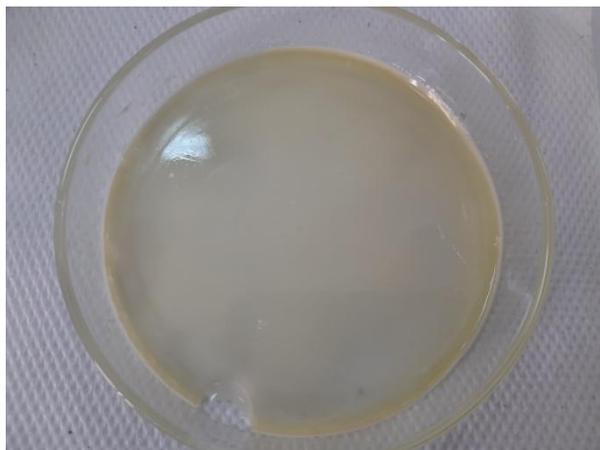


Figure II.2 : Film membranaire issu à partir du polystyrène modifié par acide oléique en présence de l'huile de lin.

II.2.3. Extraction en système batch

Toutes les expériences d'extraction ont été réalisées dans un système discontinu. Un échantillon d'une membrane de 4 cm² découpée en quatre parties de 1 cm² (Figure II-2) est mis en contact avec une solution de 50 ml de violet de gentiane à une concentration et pH bien définis. Le mélange est agité magnétiquement et la phase aqueuse est prélevée en fonction du temps pour déterminer le rendement d'extraction (E) et le coefficient de partage (D). Les échantillons sont analysés avec un spectrophotomètre UVVisible (Spectro Scan 50, spectromètre UVVIS). La valeur de la concentration obtenue est déterminée par la courbe d'étalonnage de la figure (II-3).

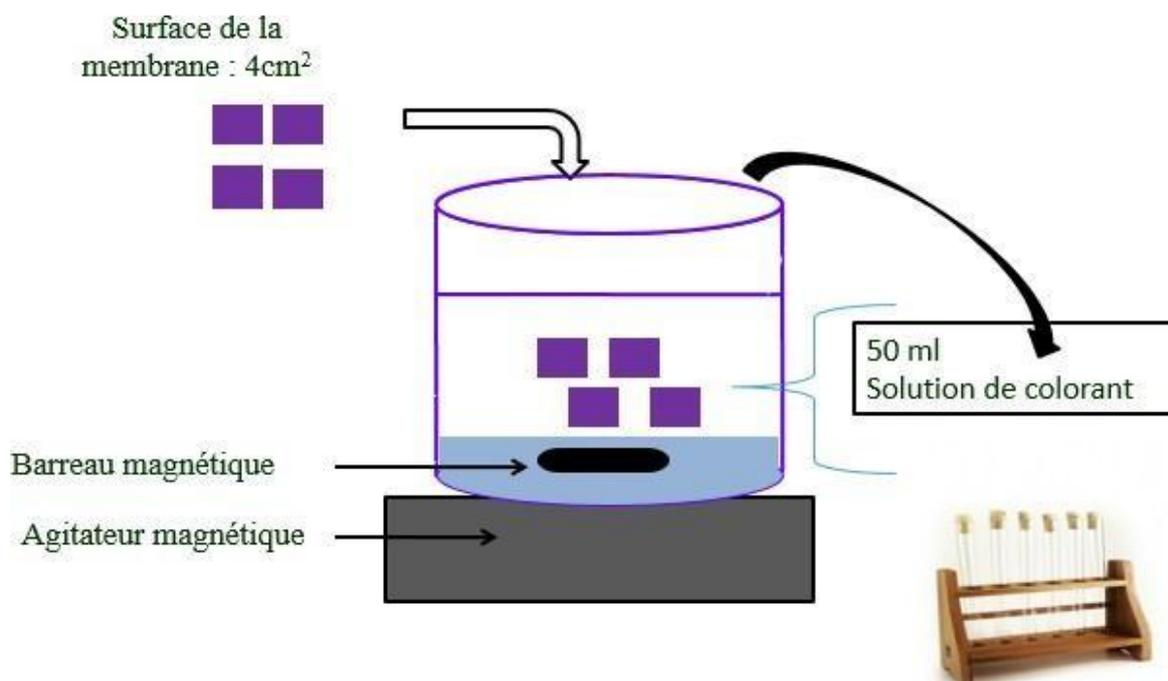


Figure II. 3 : Schéma de la procédure d'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO.

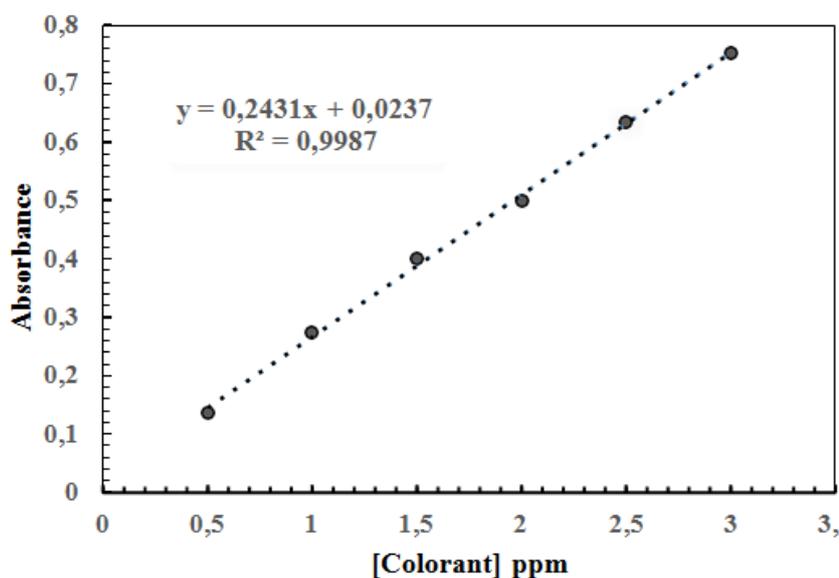


Figure II. 4 : Courbe d'étalonnage de violet de gentiane à $\lambda=583,5$ nm

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 :

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

$$D = \frac{[colorant]_{aq0}}{[colorant]_{org}} \quad (Eq II - 2)$$

[colorant] aq0: concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

[colorant] aqe: concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse après extraction(mg/L).

[colorant]org: concentration du colorant dans la phase organique (membrane) (mg/L).

II.2.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV Visible est une méthode d'analyse quantitative qui mesure généralement l'absorbance d'une substance chimique particulière en solution. Au sein de la molécule, les transitions électroniques UV-Visible impliquent l'énergie la plus élevée en chimie. L'amplitude de l'énergie impliquée est l'amplitude de l'énergie de liaison de la molécule, et ces rayonnements peuvent provoquer des transitions d'électrons entre différents niveaux d'énergie de la molécule.

Le colorant est administré à l'aide d'un spectrophotomètre Spectro Scan 50 UV-Visible, d'un spectromètre UV-VIS et la longueur d'onde maximale du violet de gentiane est de 583,5 nm.

Référence bibliographique

- [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 (2012) 38– 46.

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussion

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 les matrices synthétisées à base de polystyrène modifié par l'acide oléique et l'huile de lin(PS-OA-HL). Les paramètres étudiés représentent les compositions des constituants de la matrice d'extraction PS-OA-HL. Les méthodes utilisées pour la caractérisation des matrices synthétisées ainsi que l'étude paramétrique sont aussi présentées.

III.1. Modélisation par le plan de mélanges

III.1.1.Plan d'expérimentation

Afin de pouvoir établir l'équation représentative du modèle de premier degré adapté pour l'étude de l'élimination de VG par la matrice PS-AO-HL en utilisant le plan de mélanges, il est recommandé de définir la composition des constituants de synthèse de la matrice d'extraction qui varie au cours des expériences. Ainsi, la masse de polystyrène, la masse de l'huile de lin, le rapport AO/PS sont variées dans des intervalles délimités par des hautes et basses teneurs interdites. Les valeurs prises par ces trois variables sont indiquées dans le Tableau (III-1).

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

VARIABLES RÉELLES	VARIABLES RÉELLES	LIMITE BASSE	CENTRE	LIMITE HAUTE
Masse de polystyrène (g)	z_1	0,2	0,3	0,4
VOLUME DE L'ACIDE OLÉIQUE(g)	z_2	0,1	0,2	0,4
MASSE DE L'HUILE DE LIN (g)	z_3	0,1	0,25	0,4

Les variables centrées réduites x_1, x_2, x_3 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 :

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

Avec :

$$z_j^\circ = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta z_j = \frac{z_{\max} - z_{\min}}{2}$$

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

Δz_j : unité de variation suivant l'axe z_j ;

z_{\max} et z_{\min} : valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement.

L'introduction des contraintes doubles (limites basses et hautes) modifie la forme triangulaire du domaine d'étude expérimentale et le délimite à un triangle qui présente des arrêtes de compositions ternaires. La Figure III-1 montre le tracé du domaine d'étude de notre travail, issu du choix d'intervalle pris pour chaque constituant, comme indiqué dans le tableau (III-1).

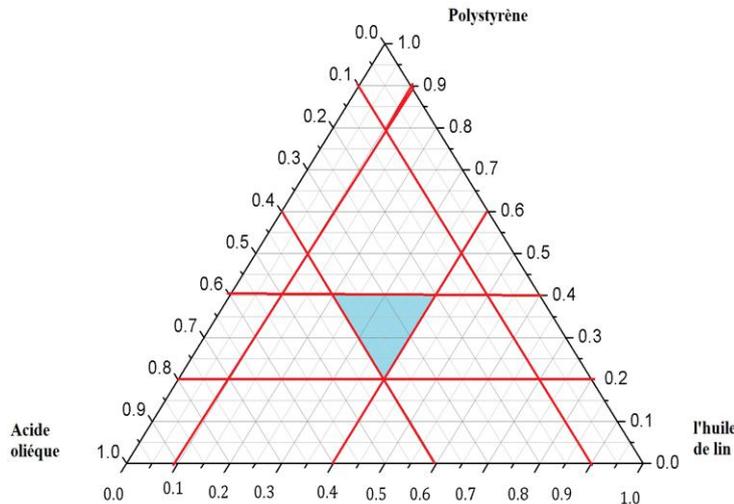


Figure III-1 : Domaine d'étude délimité par les contraintes doubles.

Le Domaine d'étude est le triangle schématisé en bleu dans la figure (III-1). Ce dernier est obtenu à partir des points d'intersection des conoïdales des trois constantes, ce domaine est donc le champ requis pour l'application de notre étude.

Au cours de la réalisation des expériences d'extraction de VG par les différentes membranes PS-AO-HL synthétisées, le temps de contact, la vitesse d'agitation, le volume

et le pH=7 de la solution sont gardés constants tandis que la concentration initiale de VG varie.

La réponse (y) à modéliser, est le rendement d'extraction de VG par la matrice PS-AO qui est définie 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 premier degré

Le modèle mathématique postulé, représentant la variation du rendement d'extraction de VG en fonction de la composition des constituants de la matrice PS-AO-HL considérés (x_1, x_2, x_3), est basé sur le plan de mélange (Annexe A). Dans notre cas, le modèle postulé est un modèle à trois coefficients qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \quad \text{(Eq. III - 3)}$$

Où :

\hat{y} : réponse estimée et x_1, x_2, x_3 : variables centrées réduites ;

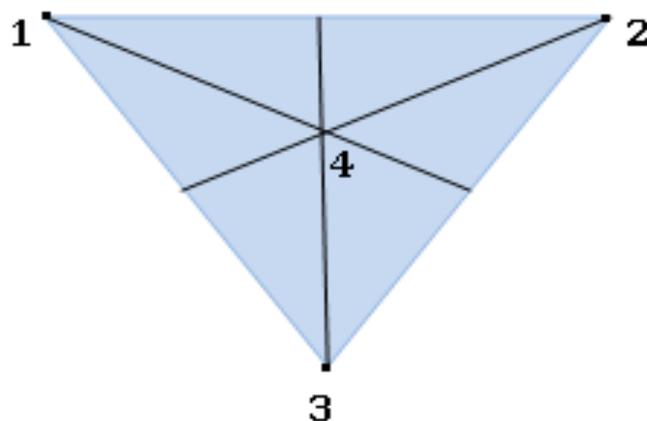
b_1, b_2, b_3 : effets linéaires.

Avec :

$$\begin{cases} b_1 = a_0 + a_1 \\ b_2 = a_0 + a_2 \\ b_3 = a_0 + a_3 \end{cases} \text{ : coefficients linéaires du modèle ;}$$

a_0, a_1, a_2 et a_3 : coefficients linéaire du polynôme classique de premier degré.

L'élaboration du modèle de premier degré ne nécessite l'utilisation des mélanges qu'aux sommets du domaine d'étude. Cependant, sa validation exige l'utilisation du mélange au barycentre du domaine.



III-2: Représentations graphique des mélanges pour l'élaboration du modèle linéaire.

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

Tableau III-2 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de premier degré.

N	Valeurs réelles			Valeurs réduites			ŷ: réponse expérimentale
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	0,2	0,2	0,2	-1	-0,33	-1	70,90
2	0,4	0,2	0,2	1	-0,33	-1	94,07
3	0,2	0,4	0,2	-1	1	-1	85,83

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°	x_1	x_2	x_3	\hat{y}_0
1	0,33	0,6	0,6	79,82
2	0,33	0,6	0,6	79,85

La moyenne des deux essais effectués au centre est : \hat{y}_0 (%) = 79,835.

III.1.2.1. Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des coefficients des effets linéaires de l'équation de régression (**Eq. III-3**) s'effectue en utilisant l'équation (**Eq. A - 5**) de l'annexe A. Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau (III-4).

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

Effets linéaires		
b_1	b_2	b_3
11,585	11,225	-261,180

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 - 6**) de l'annexe A permet de déterminer les coefficients significatifs. Pour cela, nous déterminons :

- la variance de reproductibilité $S_{rep}^2 = 0,00045$;
- l'écart type moyen $S_{bj} = 0,012$;

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral, nous lisons pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 1$, la valeur $t_{0,05} = 12,7$ (**Annexe C**). Comme les valeurs de t_1, t_2, t_3 sont supérieures à 12,7 ; alors les coefficients correspondants sont significatifs.

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

Effets linéaires		
t_1	t_2	t_3
945,911	916,517	21325,2577

III.1.3.2. Vérification de la validation du modèle

L'objectif de cette analyse est de vérifier la validation du modèle postulé par les deux tests de Fisher (test de recherche de biais et le test de signification de la régression). Dans notre cas, nous avons trouvé que le nombre de degré de liberté lié aux coefficients (coefficients significatifs) est égale au nombre d'expériences réalisées, chose qui nous empêche de faire appel aux tests de Fisher. Cependant, nous pouvons dire que notre modèle est représentatif puisque nous avons trouvé que les valeurs mesurées du rendement d'extraction sont égales à celle calculées par le modèle ($y_i \approx \hat{y}_i$).

III.1.3.3. Evaluation de la qualité du modèle

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 :

$$\text{Erreurs (\%)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100$$

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).

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

N	y_i	\hat{y}_i	Erreurs(%)
1	70,90	70,899	0,001
2	94,07	94,069	0,001
3	85,83	85,829	0,001
4	79,82	-78,661	1,45
5	79,85	-78,661	1,49

D'après ce tableau, nous remarquons que l'erreur enregistrée est inférieure à 2%, ce qui indique que le modèle postulé est conforme aux expériences.

Par ailleurs, l'évolution du rendement d'extraction mesuré (y) en fonction du rendement d'extraction calculé (\hat{y}) (Figure III-2) ; révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques.

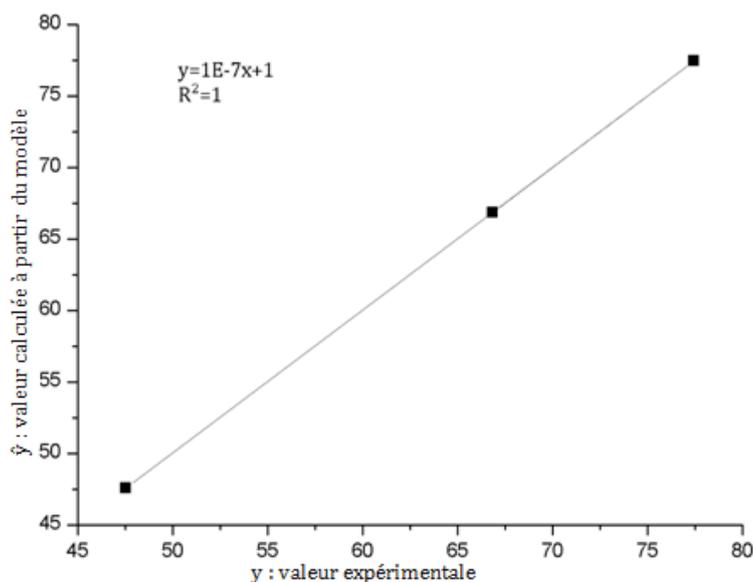


Figure III-3 : Evolution du rendement d'extraction théorique en fonction du rendement d'extraction mesuré

❖ 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 qui est égale dans notre cas à 1. Cette valeur signifie que toutes les variations de la réponse (y) dans le domaine d'étude choisi, sont expliquées convenablement par l'équation de régression postulée.

III.2. Etude de la cinétique d'élimination de violet de gentiane par la matrice (PS-AO-HL)

Dans le but d'étudier la cinétique de la réaction d'extraction du violet de gentiane par la membrane à base du polystyrène. Nous avons opté pour les deux modèles de pseudo premier et second ordre.

III.2.1.Pseudo premier ordre

Pour examiner la concordance du modèle de pseudo-premier ordre, nous avons déterminé les constantes de vitesse k_1 , les capacités d'adsorption à l'équilibre ($Q_e (exp)$, $Q_e (th)$) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues en traçant $\ln(Q - Q_t)$ en fonction du temps (Eq.I-3, chapitre I). Les droites et les résultats obtenus sont rassemblés dans la **Figure III-4** et le **Tableau III.7** respectivement.

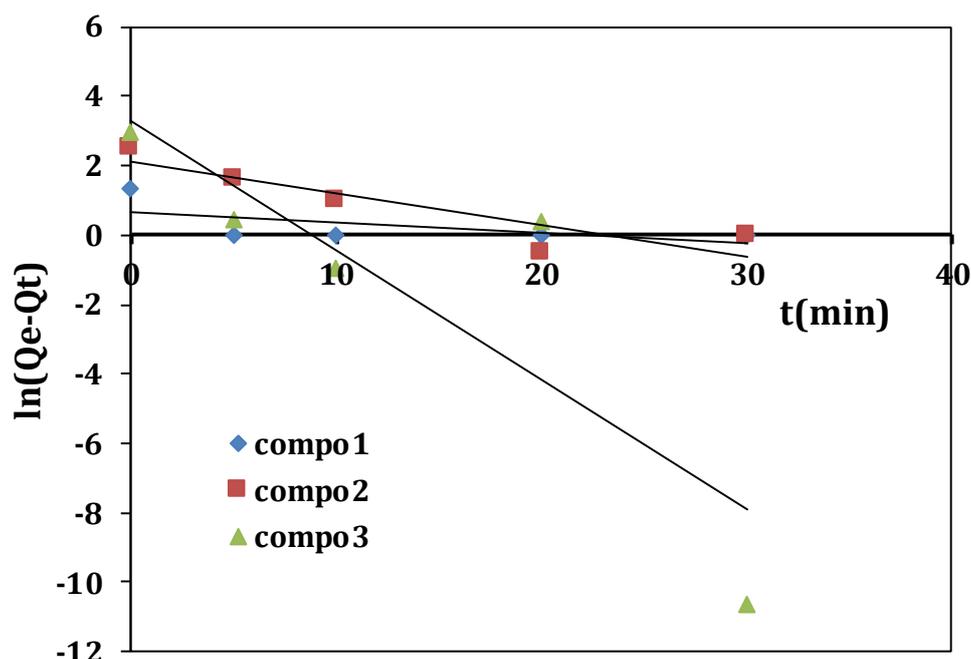


Figure III-4 : Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO-HL à pH=7, [VG]=20ppm et une température ambiante pour trois compositions de la membrane.

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

Les composants	Premier ordre			
	$k_1 (min^{-1})$	R^2	$Q_{e th} (mg/g)$	$Q_e (mg/g)$
Composition 1	0,029	0,364	5,747	10,747
Composition 2	0,090	0,796	3,81	14,097
Composition 3	0,374	0,796	1,58	19,398

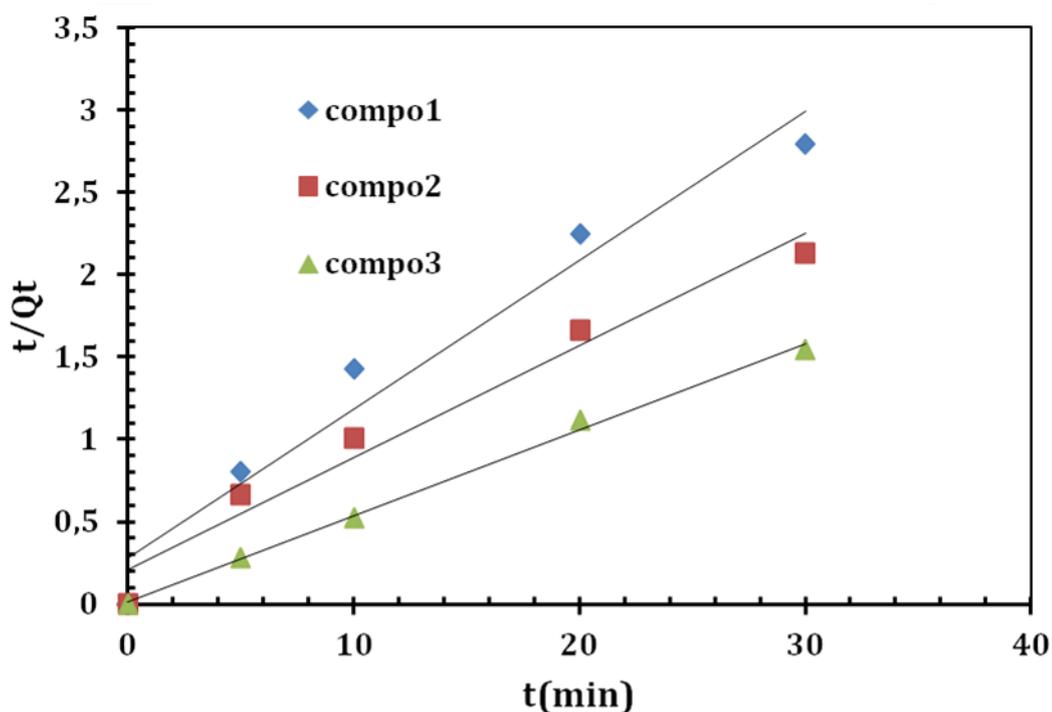
Avec :

- **Composition 1** : membrane polymère 1 (0,4 de polystyrène, 0,4 d'acide oléique et 0,2 de l'huile de lin).
- **Composition 2** : membrane polymère 2 (0,2 de polystyrène, 0,4 d'acide oléique et 0,4 de l'huile de lin).
- **Composition 3** : membrane polymère 1 (0,4 de polystyrène, 0,2 d'acide oléique et 0,2 de l'huile de lin).

D'après la **Figure III-4** et les résultats des calculs répertoriés dans le **Tableau III-2**, nous constatons que les coefficients de corrélation (R^2) des droites de tendances des points expérimentaux obtenus sont faibles et que les quantités adsorbées : Q_e (exp) et Q_e (th) calculées à partir de l'ordonnée à l'origine de ces droites représentent un écart important. Ceci nous a permis de conclure que la cinétique l'extraction de violet de gentiane n'est pas du pseudo- premier ordre.

III.2.2.Pseudo second ordre

Contrairement au modèle de pseudo-premier ordre, celui de pseudo-second ordre a été vérifié via le tracé de en fonction du temps (**Eq I-4**, chapitre I), le calcul des paramètres caractéristiques lui correspondants (k_2 , Q_e). Les droites et les résultats obtenus sont illustrés sur la **Figure III-5** et le **Tableau III.8** respectivement.



III-5 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO-HL à pH=7 [VG]=20ppm et une température ambiante pour trois compositions de la membrane.

III-8 : Constantes calculées à partir du modèle pseudo second ordre.

Les composants	second order			
	$k_1 (min^{-1})$	R^2	$Q_e^{th} (mg/g)$	$Q_e (mg/g)$
Composition 1	0,090	0,957	11,14	10,747
Composition 2	0,068	0,966	15,10	14,097
Composition 3	0,052	0,996	20,21	19,398

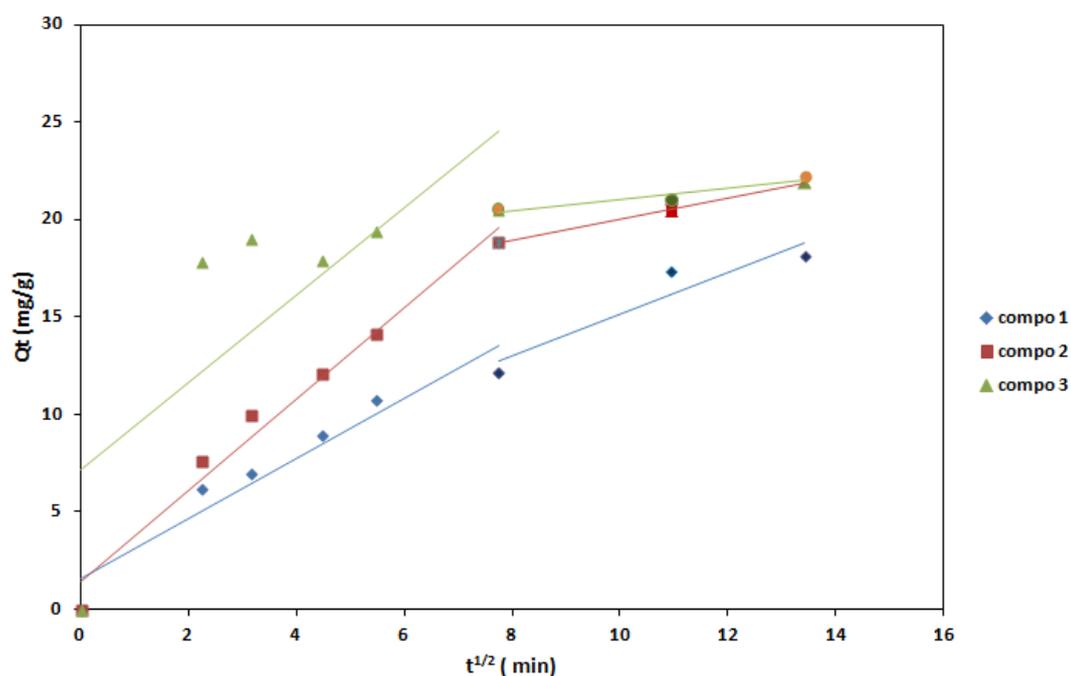
Les droites regroupées sur la **Figure III-5** interprètent des alignements de points expérimentaux pratiquement parfaits qui se traduisent par des coefficients de corrélation très proche de 1 ($R^2 > 0,996$ pour les composition 2 et 3 et $R^2 > 0,957$ pour la composition 1) (**Tableau III.8**) et un écart systématiquement faible entre $Q_e (exp)$ et $Q_e (th)$ ($\Delta Q_e \approx [0,4; 1]$). Par conséquent, 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 second ordre décrit parfaitement le processus d'élimination du violet de gentiane par la matrice PS-AO-HL dans les conditions d'étude.

III.2.3. Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'extraction, le modèle intra-particulaire de Morris et Weber, représenté par l'équation (Eq. I – 5, chapitre I), a été testé en portant la quantité adsorbée à l'instant (Q_t) en fonction de $t^{1/2}$. Les droites et les résultats obtenus sont illustrés sur la **Figure III-6**.

La figure III-6 illustre, pour les trois compositions, deux parties distinctes. La première dans l'intervalle ($t = [0 -60]$ min) traduit la diffusion intra-particulaire de VG à travers la membrane PS-HL-OA, qui implique la diffusion interne. La seconde ($t = [60 ; 180]$ min), quant à elle, interprète l'étape d'équilibre après recouvrement total de la surface externe et interne de la membrane. Par ailleurs, La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film membranaire.



III-6 : Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'extraction du violet de gentiane par la matrice PS-AO-HL à pH=7, [VG]=20ppm et une température ambiante pour les Trois compositions.

le calcul des paramètres caractéristiques lui correspondants (k_{id}). sont illustrés dans le **Tableau III-9**.

III-9 : Constantes de diffusion calculées à partir de la diffusion interne.

	Diffusion intraparticulaire			
	Diffusion interne		Diffusion à l'équilibre	
	K_{id}	R ²	K_{id}	R ²
Composition 1	1,545	0,9287	1,079	0,905
Composition 2	2,350	0,977	0,532	0,997
Composition 3	2,237	0,595	0,295	0,892

D'après les résultats de ce tableau, nous constatons que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion sont plus importantes comparées à celles relatives à l'établissement d'un équilibre et que les coefficients de corrélation sont très proche de 1 pour les composition 1 et 2. Par conséquent, nous pouvons dire que la cinétique du processus d'extraction du violet de gentiane est limitée par un ensemble d'étapes constitué diffusion intraparticulaire et équilibre.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'optimisation de la composition des membranes élaborées à base de polystyrène activées un acide oléique sont plastifiée par l'huile de lin et leurs application dans l'extraction du violet de gentiane en solution aqueuse. Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons élaboré des membranes à différentes compositions selon une simulation par un plan de mélange réalisé dans des intervalles bien définis pour chaque composant de la membrane. En second lieu, l'application des membranes préparées dans l'extraction du violet de gentiane en solution aqueuse. Le travail est achevé par une étude cinétique.

Les résultats obtenus nous ont conduits à déduire que :

- Le modèle du premier ordre postulé est conforme et représentatif des expériences effectuées ;
- les variations de la réponse (y) dans le domaine d'étude choisi, sont expliquées convenablement par l'équation de régression et révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toute erreur systématique.
- La cinétique de l'extraction de VG a montré que le modèle du pseudo second ordre définit mieux ce phénomène avec des corrélations de l'ordre de 0,99, et que cette cinétique est régie par un ensemble des étapes : diffusion intraparticulaire et équilibre.

A la fin de ce travail, nous pouvons dire que ce dernier ouvre la voie à un grand nombre des perspectives dont nous citerons quelques-unes ci-dessous :

- ✓ Procéder à une étude approfondie sur la morphologie des membranes polystyrène pour une meilleure compréhension de la distribution et la texture interne de l'extractant avant et après extraction,
- ✓ Etude de la structure des complexes formes par diffraction X qui permet d'approfondir le mécanisme réactionnel.

Annexe A
Annexe B
Annexe C

A.1. Plans de mélanges

Les plans de mélanges sont des plans particuliers, adaptés aux facteurs dépendants. Ils sont employés pour traiter les cas où les propriétés d'un produit quelconque sont dépendantes uniquement des proportions de ses constituants et non pas de ses quantités utilisées, chose qui leur permet d'atteindre d'autres objectifs que l'étude des effets principaux et des interactions [1].

Les plans de mélanges ont une contrainte fondamentale qui les distingue des autres plans d'expériences, elle est exprimée par la relation :

$$\sum_{i=1}^N x_i = 100\% \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (\text{Eq. A - 1})$$

x_i : teneur d'un constituant i d'un mélange quelconque.

Ainsi, la teneur de chaque constituant reste comprise entre 0 et 100 %. La figure A-1 illustre la représentation graphique de mélanges à deux constituants (a) et trois constituants (b).

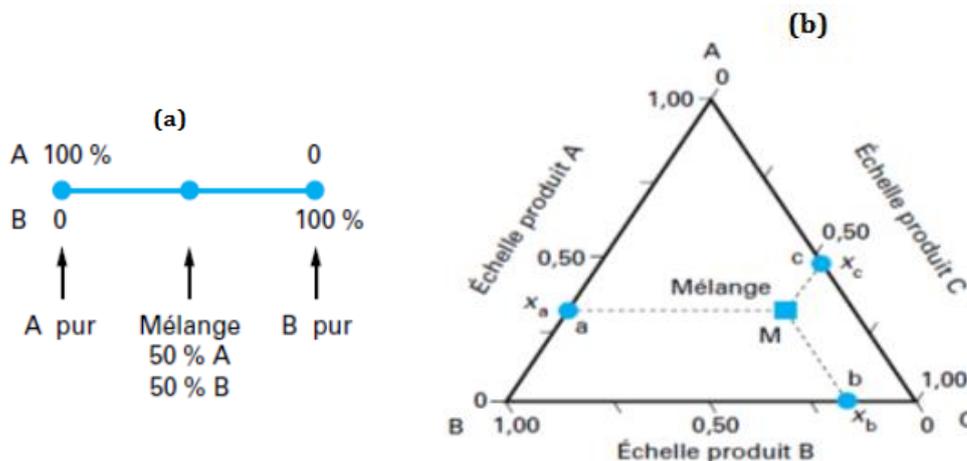


Figure A-1 : Domaine d'étude de mélanges composés : deux constituants (a) et de trois constituants (b).

En plus de la contrainte fondamentale qui les spécifie, les plans de mélanges peuvent être caractérisés par d'autres contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des constituants (contraintes hautes, basses ou rationnelles).

A.1.1. Modèles mathématiques associés aux plans de mélanges

a. Modèle de premier degré

Pour l'étude d'un mélange à trois constituants, le modèle mathématique de premier degré postulé s'obtient à partir d'un polynôme classique d'ordre un, soit [1] :

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad (\text{Eq. A - 2})$$

\hat{y} : réponse calculée à partir du modèle au point de composition choisie ;

En introduisant la contrainte fondamentale dans le modèle de premier degré, la relation s'écrit alors :

$$\hat{y} = a_0(x_1 + x_2 + x_3) + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad (\text{Eq. A - 3})$$

Soit :

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (\text{Eq. A - 4})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_1 = a_0 + a_1 \\ b_2 = a_0 + a_2 \\ b_3 = a_0 + a_3 \end{array} \right. : \text{Coefficients linéaires du modèle.}$$

A.2. Analyse statistique

La déterminer des coefficients du modèle proposé se fait par un calcul matriciel à partir du produit [1, 2] :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y \quad (\text{Eq. A - 5})$$

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.2.1. Vérification de la signification des coefficients

La vérification de la signification des coefficients de l'équation se fait par le calcul de t_j en utilisant la relation de Student suivante [1, 2] :

$$t_j = \frac{|b_j|}{sb_j} \quad (\text{Eq. A - 6})$$

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 [1, 2].

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, 2] :

❖ 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 :

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{Eq. A - 7})$$

Avec :

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - P} \quad ; \quad S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad ; \quad \bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i)}{n_0}$$

Où :

- $n_0 - 1, N - P$: degrés de liberté ;
- P : nombre de coefficients significatifs ;
- y_i : réponse mesurée ;
- \bar{y}_0 : 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.

❖ 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 :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (P-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-P)} \quad (\text{Eq. A - 8})$$

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

Si le rapport de l'équation (Eq. A - 10) 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.

[1] S. Ziani, les Plans d'expériences, Document de cours, Université de Brouira, Algérie, 2019.

[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, Document de cours, Université de Bejaia, Algérie, 2015.

Table de Student

Unilateral	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)
F0,95 pour la distribution F

v_1 : degrés de liberté au numérateur
 v_2 : degrés de liberté au dénominateur v

$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	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 de mélanges, 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. L'optimisation des paramètres d'extraction du VG en solution aqueuse est accomplie par un modèle de premier degré basé sur le plan de mélange. 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 membrane based on polystyrene (PS). 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. This study has for main objective the modeling and the optimization, by the plans of mixtures, of the extraction of the VG by the elaborated membrane. A development of a plasticized membrane, by using polystyrene (PS) as base polymer, an oleic acid as an extractant and linseed oil as a plasticizer, was first developed to be able to extract gentian violet. The optimization of the extraction parameters of VG in aqueous solution is accomplished by a first degree model based on the mixing plane. On the other hand, a modeling of the kinetics of the extraction of the dye has been carried out.

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

ملخص

في هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة استخلاص الصبغة الكاتيونية ، الجنطيانا البنفسجي ، في محلول مائي بواسطة غشاء يعتمد على البوليسترين. هذا التطبيق الخاص له تأثير مزدوج على البيئة ، حيث يتم إطلاقه بهدف معالجة المياه المتبقية. ولهذه الغاية ، فإنه يساهم في التخلص من النفايات (الأصبغ) واستعادتها من النفايات الصناعية ، وخاصة المنسوجات تهدف هذه الدراسة بشكل رئيسي إلى النمذجة والتحسين ، من خلال خطط المخالط ، لاستخراج البنفسج من الجنطيانا بواسطة الغشاء المفصل. تم تطوير حمض الأوليك كمستخلص وزيت بذر الكتان كملدنات لأول مرة ليكون قادرًا على خلاصة الجنطيانا البنفسجي. يتم تحسين معاملات استخلاص البنفسج الجنطيانا في محلول مائي بواسطة نموذج من الدرجة الأولى يعتمد على مستوى الخلط. من ناحية أخرى ، تم تنفيذ نمذجة حركية استخلاص الصبغة.

الكلمات المفتاحية : (PS) البوليسترين ، الجنطيانا البنفسجي (GV) ، الاستخلاص ، حمض الأوليك (OA)