

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Options : Génie Chimique

Présenté par :

SEKLAB Kamilia

AYADI Sabrina

Thème

**Extraction du bleu de méthylène par la membrane liquide
Emulsionnée**

Soutenu le 02 / 07 /2018 devant le jury composé de :

Présidente : Mme TAKORABET.L

Promotrice : Mme HATTOU.A

Examinatrice: Mme BELAID.T

Année Universitaire: 2017-2018

REMERCIEMENTS

Nous tiens avant toute chose, à remercier *DIEU* et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il nous a donnés et qu'il nous a permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Nos remerciements les plus vifs vont à *nos parents* qui nous ont enseignés les valeurs et l'honnêteté avec lesquelles nous essayons d'aborder notre travail.

Nous voudrions exprimer toute notre profonde gratitude à notre promotrice **Mme HATTOU.A**. Nous voudrions la remercier pour son accompagnement au cours des trois mois. Non seulement pour sa direction scientifique et sa patience, mais aussi, pour ses conseils Sincères, sa confiance, sa grande disponibilité, l'encouragement inestimable qu'elle nous a accordé pendant cette période. Ses grandes qualités humaines nous ont particulièrement touchés. Nous avons appris d'eux la méthode de travail, la patience et la rigueur dans la recherche. Les expériences que nous avons acquises seront nos bagages qui vont nous accompagner dans la suite de notre vie professionnelle.

Nos vifs remerciements s'adressent aux membres *de jury* d'avoir honorés d'examiner notre travail.

Nous tenons remercier également tous les enseignants de département de génie des procédés, pour leur aide pendant les années de nos études.

Ce n'est pas facile d'exprimer toutes mes reconnaissances à tous les gens on a eu la Chance de connaître au cours de ces dernières années. On voudrait dire pour encore une fois à tous MERCI.

DEDICACES

Il est naturel que ma pensée la plus forte aille vers ma mère, à qui je dois la vie et une part essentielle de ma personnalité. Qu'elle sache que l'amour qu'elle me donne continue à m'animer et me permet d'envisager l'avenir comme un défi.

Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes frères et soeurs.

Pour leur soutien et leur amitié, je tiens à remercier ma binôme kamilia et toutes mes amies.

Merci aussi à tous ceux qui ont consacré du temps, de l'énergie et de la patience.

Sabrina

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude

A tous celui qui a sacrifié pour m'offrir les conditions propices à ma réussite :

A ma mère, qui je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a prodigué;

Avec tous les moyens et au prix de toutes les sacrifices qu'elle a consentis à

Mon égard, pour le sens du devoir qu'elle m'a enseigné depuis mon enfance.

A l'âme de mon père

A mes chers frères Foudil et Walid

A ma chère sœur Rama

A ma chère tante Salima

A ma chère cousine Samia et toutes mes amies intimes

A ma binôme Sabrina

A mes grands parents et toute ma famille avec tous mes sentiments de respect, d'amour, de gratitude et de reconnaissance pour tous les sacrifices déployés pour m'élever dignement et assurer mon éducation dans les meilleurs conditions pour leurs encouragements et leurs soutiens.

Que ce travail soit l'expression de ma grande affection et un témoignage de mon attachement et de mon grand profond amour.

kamilia

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène

C : Concentration de la solution à analyser (mol/l)

C_i : Concentration initial du bleu de méthylène avant extraction

C_f : Concentration final du bleu de méthylène après extraction.

D2EHPA : L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique.

[D2EHPA]:Concentration de L'acide di- (2-ethylhexyl) phosphorique dans la phase organique.

E : Rendement d'extraction.

E/H : Emulsion inverse « eau dans l'huile ».

H/E : Emulsion directe « huile dans l'eau ».

[H₂SO₄] : Concentration de l'acide sulfurique

MLV : Membrane Liquide Volumique.

MLS : Membranes Liquides Supportée.

MLE : Membrane Liquide Emulsionnée.

λ max: Longueur d'onde maximale (nm).

rpm : Tour par minutes.

Span80 : Monooléate sorbitane

t : Le temps.

UV : L'ultraviolet.

V_e/V_{ext} : Rapport de Traitement.

V_s/V_m : rapport volumique de la phase stripping sur la phase membrane.

V_e/V_{ext} : rapport volumique de la phase emulsion sur la phase externe.

Liste des figures

Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.....	8
Figure II.1 : Membrane liquide.....	11
Figure II.2 : Membrane liquide épaisse.....	13
Figure II.3 : Membrane liquide supportée (immobilisée).....	13
Figure II.4 : Système de membrane liquide émulsionnée.....	14
Figure II.5 : types des émulsions : a) Eau dans huile E/H ; b) Huile dans eau H/E	15
Figure II.6 : Différents types d'émulsion double.....	16
Figure II.7 : Schéma d'un procédé d'extraction par la membrane liquide émulsionnée.....	18
Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du BM : $\text{abs}=f([\text{BM}])$ à $\lambda= 664 \text{ nm}$	26
Figure IV.2 : Évolution du rendement d'extraction du BM en fonction du pH initial de la phase externe (BM).....	27
Figure IV.3 : L'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du BM.....	28
Figure IV.4 : L'effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction du BM.....	29
Figure IV.5 : L'effet de la concentration du surfactant sur le rendement d'extraction du BM.....	30
Figure. IV.6 : la concentration de BM en fonction de temps	31
Figure. IV.7 : Effet de la concentration de la phase interne sur le rendement d'extraction du BM	32
Figure IV.8 : L'effet du rapport de traitement sur le rendement d'extraction du BM.....	33
Figure IV.9 : L'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du BM.....	34
Figure IV.10 : L'effet de la concentration de BM sur le rendement d'extraction.....	35

Figure IV.11 : Cinétique d'extraction du BM en fonction de la concentration initiale de BM	
dans la phase externe.....	36
Figure IV.12 : L'effet du rapport phase interne sur la phase membrane sur le rendement	
D'extraction.....	37

Liste des tableaux

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classée par intensité décroissante.....	4
Tableau I.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	9
Tableau III.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés.....	22

Sommaire**Liste des tableaux****Liste des figures****Liste des abréviations****Introduction générale.....1****Chapitre I : Généralités sur les colorants****I.1.introduction.....3****I.2. Définitions3****I.3. Classification des colorants.....4****I.3.1.Classification chimique.....4****I.3.2. Classification tinctoriale.....5****I.4. Bleu de méthylène8****I4.1 Utilisation du bleu de méthylène..... 8****I.4.2. Toxicité du bleu de méthylène9****Chapitre II : Procédé d'extraction par les membranes liquides****II.1. Introduction.....10****II.2. Définition d'une membrane liquide.....10****II.3. Choix de la membrane liquide.....11****II.4. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide.....12****II.5. Types des membranes liquides12****II.6. Théorie et principe de l'extraction par Membrane liquide Émulsionnée15****II.6.1.Généralités sur les émulsions.....15**

II.6.1.1. Définition d'une émulsion.....	15
II.6.1.2. Types d'émulsions.....	15
II.6.2. Composition de la membrane liquide émulsionnée.....	16
II.6.3. Formulation de la membrane liquide émulsionnée.....	17
II.6.4. Aspect opératoire de la membrane liquide émulsionnée	18
II.7. Les facteurs influençant l'extraction par la membrane liquide émulsionnée.....	19
II.7.1. Concentration du surfactant.....	19
II.7.2. Concentration du transporteur.....	19
II.7.3. Vitesse d'agitation.....	19
II.7.4. Rapport de traitement.....	20
II.7.5. Concentration et fraction volumique de la phase interne.....	20
II.7.6. Concentration du soluté dans la phase externe.....	20
II.7.7. pH de la phase externe.....	21
II.8. Avantages et inconvénients de l'extraction par membrane liquide émulsionnée.....	21

Chapitre III : Matériaux et Techniques expérimentales et méthodes d'analyse

III.1. Produits chimiques utilisés.....	22
III.2. Appareils et verreries utilisés.....	23
III.3. Préparation des produits	23
III.3. 1. Préparation d'une solution de bleu de méthylène à 25 ppm.....	23
III.4. Préparation de l'émulsion Primaire E/H.....	23
III.5. Procédure d'extraction par la membrane liquide émulsionnée.....	23
III.6. Analyse par UV-visible	24

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1.Effet du pH de la phase d'alimentation (la phase externe).....	27
IV.2.Effet du temps de contact.....	28
IV.3.Effet de la concentration d'extractant.....	29
IV.4.Effet de la concentration du surfactant.....	30
IV.5.Effet de la concentration de la phase de stripping (phase interne).....	32
IV.6.Effet du rapport de traitement.....	33
IV.7.Effet de la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation.....	34
IV.8.Effet de la concentration initiale du BM dans la phase externe	35
IV.9.Effet du rapport volumique de la phase stripping sur la phase membranaire (Vs/Vm).....	37
Conclusion générale.....	38
Références bibliographiques	

Introduction générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [1].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [2]

L'élimination de la couleur est devenue un sujet scientifique très important puisque lors de leurs dégradations biologiques, les colorants produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables [3]; les procédés d'extraction par la membrane liquide émulsionnée (MLE) est une alternative procédée à l'extraction liquide-liquide. La membrane liquide émulsionnée est une double émulsion de type E/H /E ou H/E/H, qui a d'abord été utilisée dans la séparation des hydrocarbures, puis dans l'élimination de constituants solubles (phénol, acide phosphorique, nitrate de sodium et ammoniac) à partir de solutions aqueuses et depuis 1983 la MLE a été appliquée dans l'industrie [2].

Notre modeste travail a but d'étudier l'extraction du bleu de méthylène par la membrane liquide émulsionnée. Pour cette étude, nous avons adopté la démarche suivante :

Après une introduction générale sur le processus, le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui recèle principalement des généralités sur les colorants et on distingue spécifiquement le bleu de méthylène

Dans le deuxième chapitre, nous allons décrire le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée(MLE).

Dans le 3^{ème} chapitre nous présentons l'ensemble des dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyses.

Dans le 4^{ème} chapitre nous avons présentés l'ensemble des résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Enfin, on a terminé notre travail par une conclusion générale qui résume les résultats expérimentaux obtenues.

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1.Introduction :

L'homme a utilisé les colorants naturels depuis les temps préhistoriques, comme en témoignent les peintures rupestres en Europe ,en Afrique et en Chine .Auparavant ,les colorants étaient obtenus à partir de sources végétales ou animales, aujourd'hui la plupart des colorants disponible sont des colorants synthétiques préparés à partir des composés aromatiques [4].De part leur bonne solubilité , ces colorants sont des polluants potentiels que l'on trouve fréquemment sous forme de traces dans les eaux usagées industrielles et à forte concentration dans les rejets provenant des usines de textile [5].

Le rejet de ces eaux usagées colorées pose un grand problème aussi bien pour les industriels que pour l'environnement. C'est pour cette raison que beaucoup de procédés tels que l'adsorption, la précipitation, la dégradation chimique, la biodégradation, la coagulation chimique et l'électrocoagulation ont été développés pour éliminer ces colorants des effluents industriels [5].

I.2. Définitions

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est généralement constitué de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et fixe avec efficacité le colorant sur le support. Le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [6].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [7]. Le tableau I-1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent

intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [8].

I.3. Classification des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique. Si cette classification présente un intérêt pour le fabricant, le teinturier quand à lui préfère la classification par domaine d'application [6].

I.3.1. Classification chimique

Le classement des colorant selon leur structure chimique s'appuie principalement sur la nature du groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon le groupement auxochrome, qui constitue le squelette nécessaire à de la coloration de la molécule, ce qui amène à distinguer les principales familles de colorants et les différentes structures associées.

Les différentes structures des colorants textiles sont regroupées dans le tableau (I.1) [9-11].

Tableau .I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classée par intensité décroissante [11].

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

I.3.2. Classification tinctoriale

Ce sont des anions colorés, constitués d'un groupement chromophore (responsable de l'effet de coloration) et plusieurs groupes sulfonate qui permettent leur solubilisation dans l'eau [6]. Ces types de colorants renferment les caractéristiques suivantes [11] :

- ✓ stabilité en milieu neutre ou alcalin ;
- ✓ possède une solidité à la lumière variable (moyenne et très bonne) selon leur formulation chimique ;
- ✓ le PH des solutions de ces colorants est compris entre 6 ET 10 ;
- ✓ solubilité dans les alcools et les glycols (pour l'utilisation en peintures).

Il existe différentes catégories tinctoriales définies par :

a) Colorants à mordant

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes [9].

b) Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [6].

c) Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [9].

d) Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- ✓ à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.
- ✓ ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [6].

e) Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé [9].

f) Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne [10].

g) Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie [6].

h) Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu [9].

i) Colorants azoïques insolubles

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve [10].

j) Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [6].

k) Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses: certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert) [10].

I.4. Bleu de méthylène

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB). Le bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine [12], et est un colorant cationique [13], il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [14]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [12].

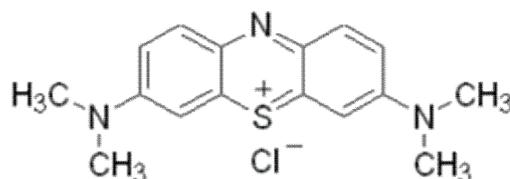


Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, $2(HCl)$, la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ [15].

I.4.1 Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- ✓ Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- ✓ Accélère la réduction des méthémoglobines.
- ✓ Antiseptique [16], un antirhumatismal [14].
- ✓ Coloration du coton, bois, soie et papier [17,18].
- ✓ Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [19].
- ✓ Photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes [12].
- ✓ Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [19].

Le tableau I.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène [20].

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
PH	5.9
Pka	3.8
λ_{max} (nm)	665 - 662

I.4.2. Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer, néanmoins, des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [18]. L'exposition aigue à ce produit causera:

- ✓ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [18].
- ✓ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [16] et augmentation de la fréquence cardiaque [18].
- ✓ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [17,18].

Chapitre II : Procédé d'extraction par les membranes liquides

II.1. Introduction :

Les techniques de séparation membranaire sont des procédés de séparation fonctionnant sur le même principe de base consistant à assurer le passage de l'eau résiduaire par l'application d'une surpression de quelques bars à travers une membrane semi-perméable, organique ou minérale, possédant une microstructure suffisamment fine, susceptible d'arrêter, en fonction du seuil de coupure (103 à 1 nm), les particules colloïdales en suspension ou en émulsion, les molécules organiques simples ou complexes en solution, ainsi que les éléments minéraux dissous à l'état ionique. Les séparations par membrane présentent des avantages par rapport aux procédés classiques : le coût d'investissement est réduit, la consommation d'énergie est faible et les coûts d'installation sont réduits grâce à une conception modulaire et à un fonctionnement simplifié [21]. Actuellement, les procédés membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, et/ou séparer des particules ou des micro-organismes en suspension dans un fluide. Ces procédés sont la mise en œuvre des membranes perméselective. Parmi les plus importantes figures ; l'hyper filtration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse, et les membranes liquides [22].

II.2. Définition d'une membrane liquide :

Une membrane liquide se définit comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux. Elle se comporte comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (Phase 1) vers la phase aqueuse réceptrice (phase 2) [23].

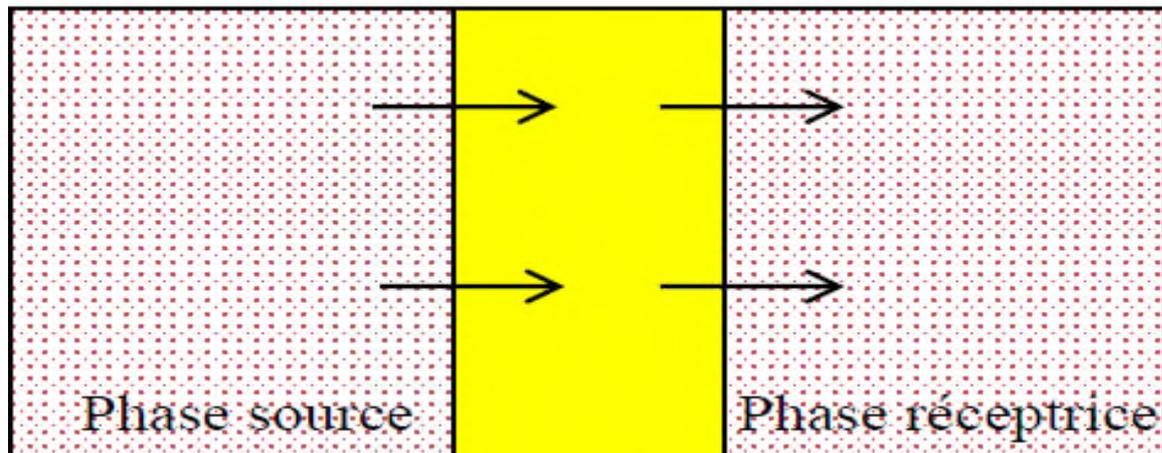


Figure II.1. Membrane liquide [24]

II.3. Choix de la membrane liquide :

La membrane est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit [23] :

- ❖ Être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la phase aqueuse
- ❖ Avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable)
- ❖ Avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière
- ❖ Avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases
- ❖ Avoir une pression de vapeur saturante faible
- ❖ N'être ni toxique, ni inflammable
- ❖ Avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation

II.4. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide :

En général, le transfert d'un soluté à travers une membrane liquide est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité. Ceci permet de proposer un mécanisme inspiré du modèle du double film comprenant les étapes suivantes [25] :

1. Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase d'alimentation (phase source)
2. Réaction entre le soluté et le transporteur à la première interface (formation du complexe : extraction).
3. Diffusion du complexe (soluté-transporteur) dans le film stagnant de la phase membranaire à la première interface.
4. Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la membrane à la deuxième interface.
5. Décomplexation du complexe (désextraction) et régénération du transporteur à la deuxième interface.
6. Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase réceptrice.

II.5. Types des membranes liquides :

Selon la configuration du module, trois types de membrane liquides sont généralement considérées [26] :

a) Membrane liquide volumique ou épaisse :

Ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une solution organique avec Deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif « pont de Schulman » (Figure II.3). Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est Important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui consiste l'utilisation D'une quantité considérable de l'agent transporteur [26].

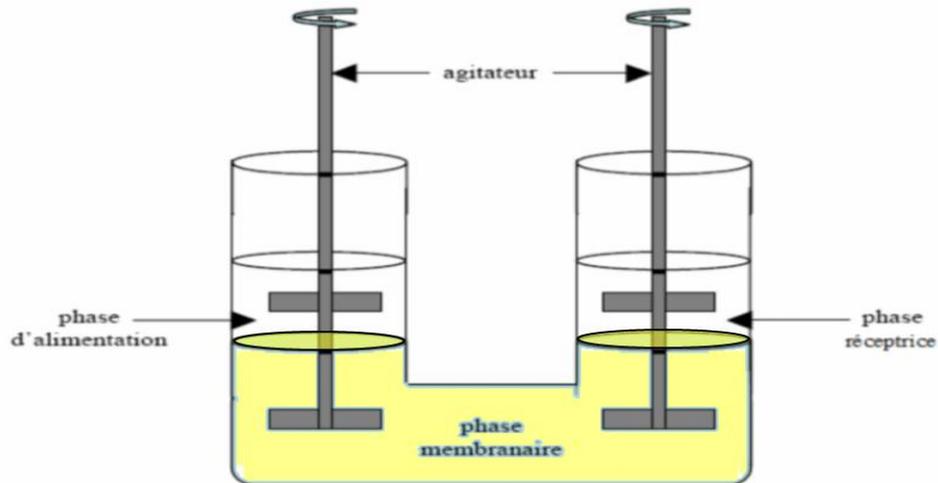


Figure II.2 : Membrane liquide épaisse [26]

b) Membrane liquide supportée (MLS) :

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer (figure II.4). Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Elles ont fait l'objet de plusieurs études [23].

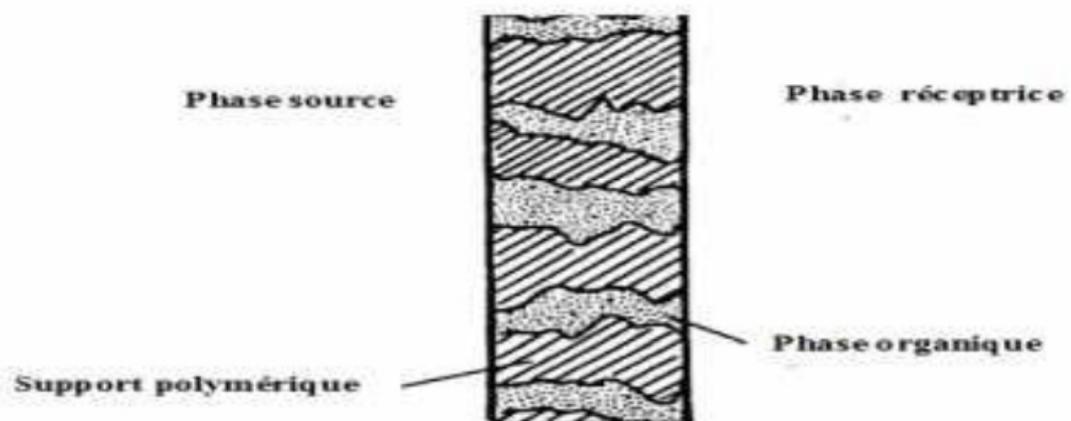


Figure II.3: Membrane liquide supportée (immobilisée) [23].

c) Membrane liquide émulsionnée :

La membrane liquide émulsionnée (MLE) est un procédé de séparation largement appliqué dans différents domaines. Grâce à cette technologie, les solutés sont non seulement retirés, mais aussi concentrés. Certains types de produits chimiques qui peuvent être retirés ou récupérés à partir des flux industriels utilisant une MLE sont des acides organiques, des phénols, des crésols et des amines, ainsi que des ions métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le mercure [27].

L'extraction par membrane liquide émulsionnée est un système constitué de trois phases, deux d'entre elles sont miscibles les unes avec les autres mais séparées par la troisième phase qui est la phase membrane. La phase aqueuse interne de piégeage ou de réception, stabilisée par des tensioactifs solubles dans l'huile, dispersée en tant que gouttelettes très fines (1 à 10 μm de diamètre) à l'intérieur d'une phase organique (phase de membrane liquide). L'émulsion E/H est encore dispersée sous forme de globules d'émulsion (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une autre phase aqueuse externe (phase d'alimentation) (Figure II.4).

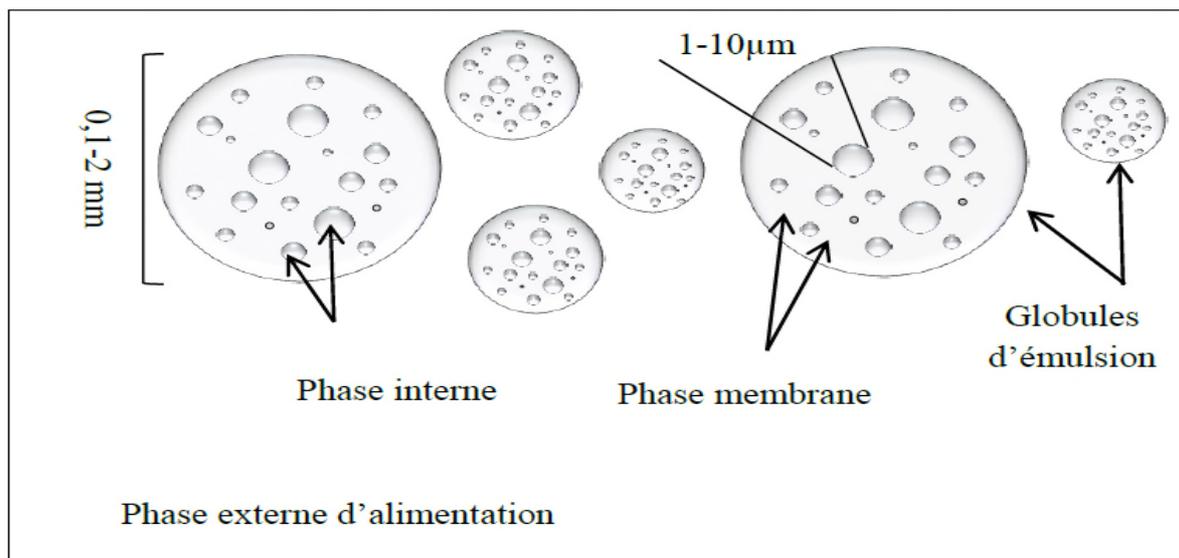


Figure II.4 : Système de membrane liquide émulsionnée [27].

II.6. Théorie et principe de l'extraction par Membrane liquide Émulsionnée :

II.6.1. Généralités sur les émulsions :

II.6.1.1. Définition d'une émulsion :

Une émulsion est un système dispersé de deux liquides non miscibles. Elle se compose de deux phases ; une première phase est dispersée sous forme de gouttes sphériques dans une seconde phase continue. Généralement, l'une des phases est une phase aqueuse et l'autre phase est une phase huileuse, peu ou non polaire [28].

II.6.1.2. Types d'émulsions :

En fonction des phases externes et internes, on peut avoir deux formats différents :

- ❖ Émulsion directe « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.
- ❖ Émulsion inverse « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau.
- ❖ Les émulsions dites multiples où au moins deux des trois types d'émulsions coexistent peuvent être produites. Par exemple, une double émulsion E/H/E est une émulsion E/H dispersée dans une phase aqueuse externe [29].

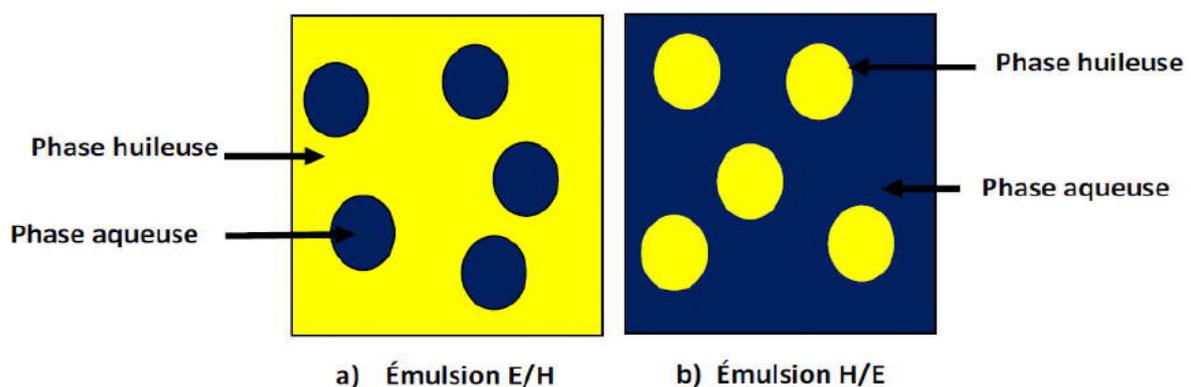


Figure II.5 types des émulsions : a) Eau dans huile E/H ; b) Huile dans eau H/E [22].

Ces deux types d'émulsion peuvent coexister pour former des émulsions multiples ou doubles. Par exemple, on peut préparer une émulsion double E/H/E en dispersant une émulsion E/H dans une phase aqueuse [25].

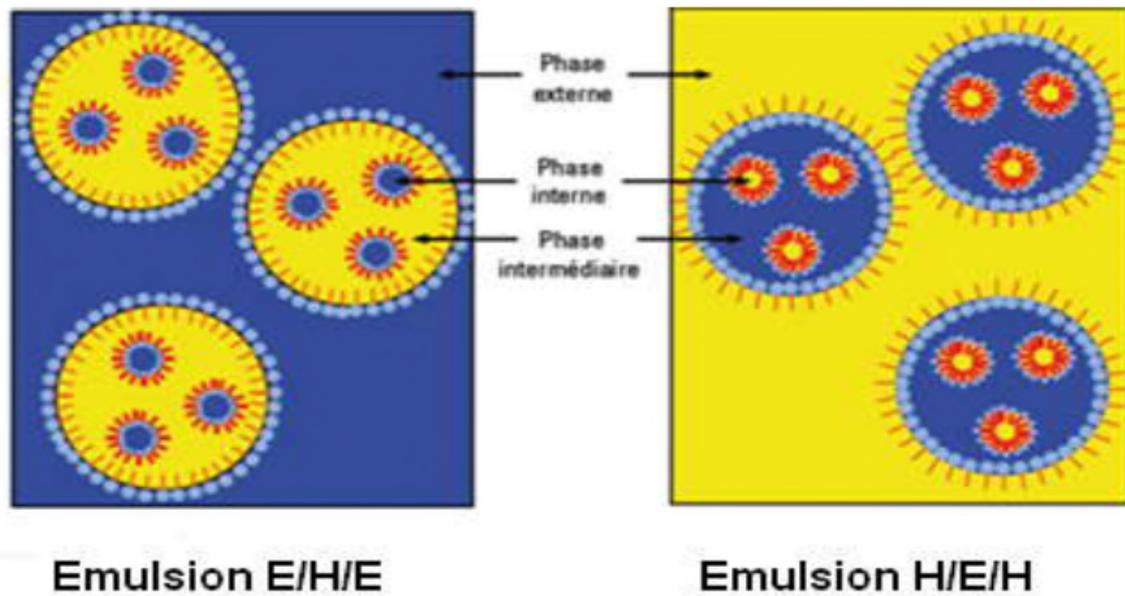


Figure II.6. Différents types d'émulsion double [29].

II.6.2. Composition de la membrane liquide émulsionnée :

Le procédé de la membrane liquide émulsionnée (MLE) est composée de trois phase importante, il s'agit de :

a) La phase interne : une phase aqueuse, composée de gouttelettes encapsulées, qui recevront le soluté.

b) La phase externe (phase de la source ou de la phase d'alimentation): une solution aqueuse continue de phase d'alimentation qui est la source des ions métalliques.

c) Une phase organique : qui sépare les gouttelettes internes dans l'émulsion de la phase externe : elle est généralement composé de trois composants :

- ❖ Le diluant (solvant organique) ;
- ❖ Le Tensioactif (stabilisateur du système) ;
- ❖ L'extractant (support de transfère) [30].

II.6.3. Formulation de la membrane liquide émulsionnée :

La formulation de l'émulsion primaire de la membrane liquide émulsionnée est une étape importante qui conditionne la réussite de ce processus. Elle comprend la sélection de tous les composants de l'émulsion primaire : le surfactant, le diluant, le transporteur et l'agent de stripping [22].

a) Le tensioactif

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants. Ils sont des molécules amphiphiles, possédant une partie polaire (hydrophile) présentant une affinité pour l'eau et une partie hydrophobe (Lipophile) ayant une affinité pour les huiles, L'existence de cette différence d'affinité au sein d'une même molécule est à l'origine de leurs Propriétés d'auto-organisation dans l'eau [26].

b) Le diluant

Le diluant, composé principale de la phase membrane, est un solvant organique, dans lequel l'émulsifiant et le transporteur sont dissous pour former la phase membrane [27].

c) Le Transporteur

Le transporteur ou extractant est un réactif, qui forme un complexe ou des chélates dans le solvant avec la substance qui se partage à la phase limite du système d'extraction. Le Transporteur (agent d'extraction) peut également se partager entre les phases impliquées [31].

d) L'agent de stripping :

L'agent de stripping choisi doit réagir rapidement avec le complexe soluté-transporteur formé à l'interface interne de la membrane et de former une espèce insoluble dans la phase membrane. Par conséquent, la concentration du soluté dans la membrane est toujours proche de zéro et la force motrice d'extraction est maintenue constante [27].

II.6.4. Aspect opératoire de la membrane liquide émulsionnée :

L'extraction par émulsion, dite aussi extraction par membrane liquide émulsionnée, est composée de trois étapes [32], comme le montre la figure (II.7).

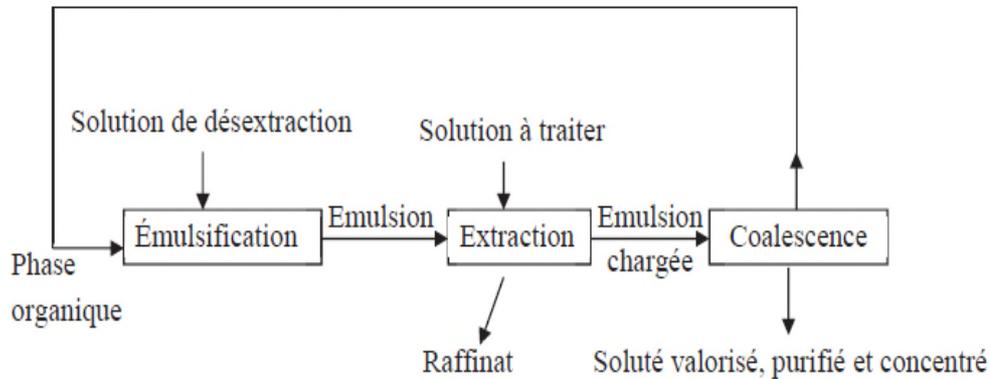


Figure II.7 : Schéma d'un procédé d'extraction par la membrane liquide émulsionnée [32].

La première étape est l'émulsification : il s'agit de la fabrication de l'émulsion où la phase aqueuse de dés extraction (appelée aussi phase interne), vierge au départ, est dispersée dans la phase organique (appelée aussi membrane). L'aire interfaciale entre les deux phases est très importante, de l'ordre de $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$. En effet, les gouttelettes de la phase aqueuse interne sont très petites : leur diamètre est de l'ordre du micromètre [32].

La deuxième étape est l'extraction : l'émulsion est mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation (appelée aussi phase externe) et l'ensemble est agité. Au cours de ce contact, l'émulsion est dispersée dans la phase aqueuse externe, créant momentanément une double émulsion E/H/E. Le soluté à extraire est transféré d'une phase aqueuse à une autre via la phase organique, sous l'effet du gradient de concentration entre les deux phases aqueuses. En effet, l'extraction et la dés extraction se font en une seule étape, dans un même contacteur [32].

Enfin, après séparation de la phase aqueuse externe et de l'émulsion par simple décantation, le procédé se termine par la coalescence physique de l'émulsion afin de récupérer la phase aqueuse de dés extraction chargée et de recycler la phase organique [32].

II.7. Les facteurs influençant l'extraction par la membrane liquide émulsionnée :

L'extraction par MLE est un procédé qui dépend de plusieurs facteurs à savoir la composition de la membrane, les conditions opératoires, la concentration, le pH de la phase externe. Ces facteurs doivent être choisis de telle façon que la membrane soit stable et au même temps d'avoir une capacité d'extraction du soluté [33].

II.7.1. Concentration du surfactant :

Plusieurs études ont montrés que la vitesse d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du surfactant. Cela est dû au fait que, l'addition de surfactant réduit la tension superficielle, conduisant ainsi à une surface de transfert de masse importante [25]. Cependant, une concentration élevée en surfactant augmente la viscosité de la membrane, réduisant ainsi la vitesse d'extraction car le film de surfactant impose une résistance au transfert de masse. Il existe, donc une concentration optimale en surfactant au-delà de laquelle, la vitesse d'extraction peut diminuer [34,35].

II.7.2. Concentration du transporteur :

L'augmentation de la concentration du transporteur dans la phase membrane conduit à l'augmentation de la concentration inter faciale du soluté, par conséquent la concentration d'équilibre du soluté dans la phase interne augmente et l'efficacité d'extraction augmente aussi. Cependant, si la concentration de transporteur dans la phase membrane augmente au-delà d'une certaine limite, l'efficacité d'extraction diminue due à l'augmentation de la viscosité de la membrane [25].

II.7.3. Vitesse d'agitation :

Plusieurs études ont montré que l'efficacité d'extraction par MLE augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Puisque cela réduit les dimensions des gouttelettes d'émulsion ce qui engendre ainsi une surface de transfert très important. Cependant, si la vitesse d'agitation dépasse une certaine limite, les gouttelettes internes deviennent instables, conduisant ainsi à la rupture de la membrane et la fuite de la phase interne, par conséquent, la vitesse d'extraction diminue [25].

II.7.4. Rapport de traitement :

L'augmentation du rapport volumique de traitement (volume de l'émulsion sur le volume de la phase externe) tend à améliorer la vitesse d'extraction, due à l'amélioration de la capacité de perméation et de stripping de la membrane et la phase interne respectivement. En plus, une augmentation de ce rapport conduit à une bonne dispersité du système. En parallèle, une augmentation du volume d'émulsion favorise le phénomène de fuite de la solution interne vers la phase externe [25].

II.7.5. Concentration et fraction volumique de la phase interne :

La quantité du réactif dans la phase interne peut être variée par la variation de sa concentration et de sa fraction volumique. En effet, la vitesse d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité de la phase interne présente dans l'émulsion.

Cependant, l'augmentation de la concentration de la phase interne au-delà d'une valeur limite, favorise la perméabilité de l'eau dans la membrane (phénomène de gonflement) due à une pression osmotique élevée entre les phases interne et externe. Par contre, l'augmentation de la fraction volumique de la phase interne au-delà d'une valeur limite peut donner lieu à une inversion de phase [36-38].

II.7.6. Concentration du soluté dans la phase externe :

L'augmentation de la concentration du soluté dans la phase externe réduit la vitesse d'extraction, due à la réduction de la capacité de stripping de la phase interne. En effet, pour les concentrations élevées, les gouttelettes internes de la région périphérique du globule d'émulsion sont plus disponibles et rapidement saturée avec le soluté. Ensuite, pour le stripping du reste du complexe extractant-soluté, ce dernier doit diffuser profondément dans le globule, par conséquent, la résistance interne au transfert de masse est significative. Le processus d'extraction par MLE, est donc plus convenable pour le traitement de solutions diluées [39,40].

II.7.7. pH de la phase externe :

Le pH de la phase externe est un paramètre dans le processus d'extraction du soluté particulièrement, dans le cas de transport facilité. Cela est dû au fait que dans plusieurs cas, la constante d'équilibre de la réaction entre le soluté et le transporteur à la surface externe du globule d'émulsion est sensible au pH de la phase externe [25].

II.8. Avantages et inconvénients de l'extraction par membrane liquide émulsionnée :

L'extraction liquide pourrait être avantageusement remplacée dans nombreux cas. Pour une technique à membrane liquide, les avantages sont les suivants [33] :

- La possibilité de réaliser l'extraction et la déséxtraction en une seule étape.
- Absence de saturation de l'extractant et une grande surface spécifique conduit à une grande vitesse de transfert.
- Faible concentration d'extractant nécessaire par rapport à l'extraction par solvant à cause du processus de régénération, d'où la possibilité d'utiliser des extractants chers.
- Pas de stockage du soluté dans la membrane.
- Obtention d'un soluté en phase de déséxtraction nettement plus concentré qu'en extraction par solvant grâce à des rapports volumiques de phase très élevés (phase externe / phase interne).
- Pas de limitation par les équilibres.
- Surface d'échange interne importante et cinétique rapide.
- Coût et investissement plus faible qu'en extraction par solvant.

La membrane liquide émulsionnée présente cependant quelques inconvénients :

- Le gonflement de la membrane et la difficulté d'interposer une phase de lavage entre l'extraction et la déséxtraction.
- Rupture de l'émulsion (diminution de l'efficacité de l'extraction).
- Osmose (transfert d'eau) dans la majorité des cas due à la différence de force ionique entre la phase externe et la phase interne.
- Émulsion double délicate à formuler (choix du tensioactif, et de sa concentration, du rapport des phases, la concentration de la phase interne donc nombreux paramètres à optimiser), d'où une assez longue mise au point.

Chapitre III : Matériaux et Techniques expérimentales et méthodes d'analyse

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

III.1. Produits chimiques utilisés :

Produits	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Fournisseur
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319.85	FLUKA
Heptane	C_7H_{16}	100,2	PROLABO
Monooléate sorbitane (Span 80)	$C_{24}H_{44}O_6$	428.60	PROLABO
Acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA)	$C_{16}H_{35}O_4P$	322,4	PROLABO
L'acide sulfurique	H_2SO_4	98,07	PROLABO
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	PROLABO

Tableau III.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés

III.2. Appareils et verreries utilisés :

- Un spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus),
- Un pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée,
- Un Homogénéiseur à haute vitesse de type WisestrirR HS30D,
- une balance analytique (OHAUS),
- Une plaque agitatrice,
- La verrerie ordinaire (béchers, fioles jaugées, pipettes,...).

III.3. Préparation des produits :

III.3. 1. Préparation d'une solution de bleu de méthylène à 25 ppm :

Dans une fiole jaugée de 1000mL, on introduit 0,025g du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}ClN_3S$, puis on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

III.4. Préparation de l'émulsion Primaire E/H :

L'émulsion primaire est préparée par émulsification de la phase de stripping (phase interne) avec la phase organique membranaire (contenant le transporteur et le surfactant dissous dans le diluant à des concentrations appropriées) sous un rapport volumique donné à l'aide de l'homogénéiseur à haute vitesse, sous une vitesse d'agitation de 2000 rpm durant 20 minutes [24]. L'émulsion blanche ainsi obtenue est laissée à la température ambiante avant son application dans le processus d'extraction.

III.5. Procédure d'extraction par la membrane liquide émulsionnée :

L'émulsion primaire préparée précédemment est dispersée dans un bécher contenant la phase externe (phase d'alimentation) sous un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe déterminé et sous une agitation magnétique modérée. La concentration du bleu de méthylène est analysée par spectrophotométrie visible après filtration.

Du point de vue pratique, le rendement est une grandeur utile car elle définit l'efficacité de l'extraction. Il s'exprime alors sous la forme suivante :

$$\%E = \frac{c_i - c_f}{c_i} \cdot 100$$

Avec :

C_i: Concentration BM avant l'extraction (ppm).

C_f : Concentration du BM après l'extraction (ppm).

III.6. Analyse par UV-visible :

Pendant l'extraction, la solution de la phase externe est échantillonnée périodiquement à des intervalles de temps différents. Les échantillons sont analysés pour déterminer la diminution de la concentration du BM à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible réglé à une longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du BM (664nm).

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

Cette relation s'écrit : $\text{Log}_{10}(I_0/I) = \epsilon C l$

Ou bien sous sa forme actuelle est : $A = \epsilon C l$

Avec: A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

Des concentrations du BM variantes de 0 ppm à 10 ppm ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage

Chapitre IV : Résultats et discussion

Notre travail porte sur l'étude de l'effet des majeurs paramètres qui influent sur l'efficacité d'extraction (%E) du bleu de méthylène par la membrane liquide émulsionnée (MLE) contenant l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA) comme transporteur.

Nous avons donc étudié l'effet des paramètres suivants sur le rendement d'extraction du bleu de méthylène :

- Le pH de la phase externe.
- Le temps de contact.
- La concentration du transporteur (D2EHPA).
- La concentration du surfactant (span 80).
- La concentration de la phase interne ($[H_2SO_4]$).
- La vitesse d'agitation.
- Le rapport de traitement (RT) : V_e / V_{ext} .
- La concentration de la phase externe.
- Le rapport volumique de la phase stripping (interne) sur la phase membranaire V_s/V_m .

La courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène par UV-visible est représentée dans la figure suivante :

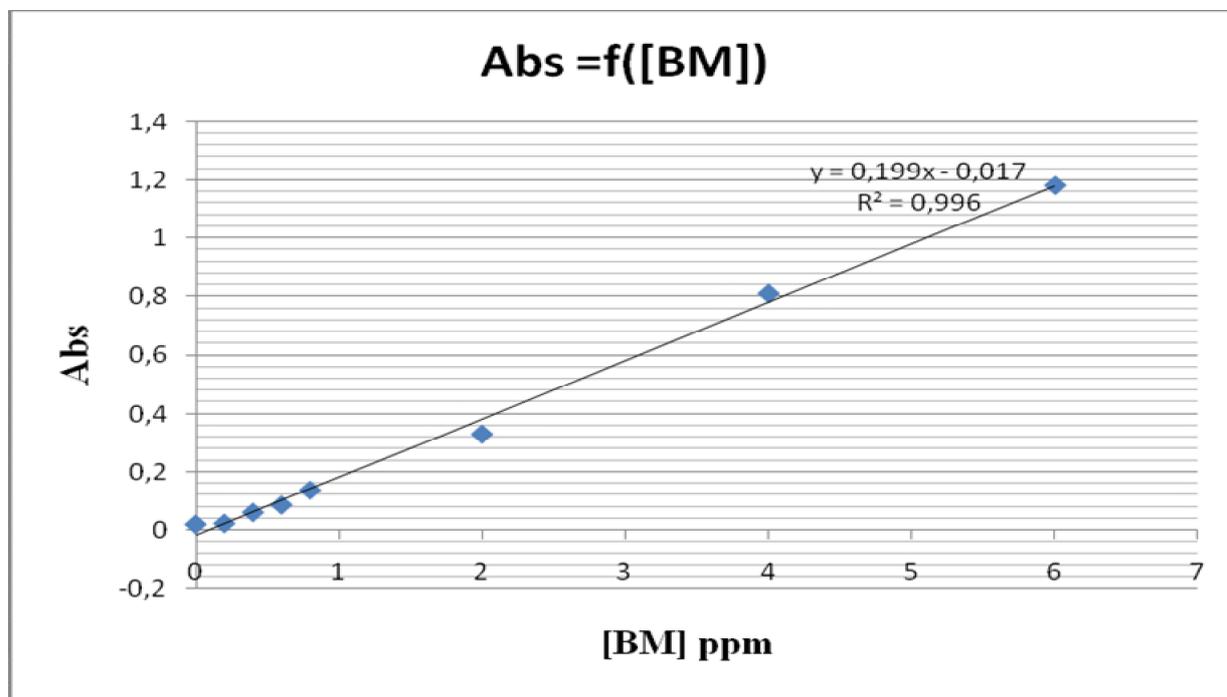


Figure IV.1. Courbe d'étalonnage du BM : $abs = f([BM])$ à $\lambda_{max} = 664$ nm.

IV.1. Effet du pH de la phase d'alimentation (la phase externe) :

Dans cette expérience, l'influence du pH de la phase externe sur le rendement d'extraction a été étudiée entre les valeurs 2,71 et 10,1. Les résultats obtenus sont regroupés sur la **Figure IV.2.**

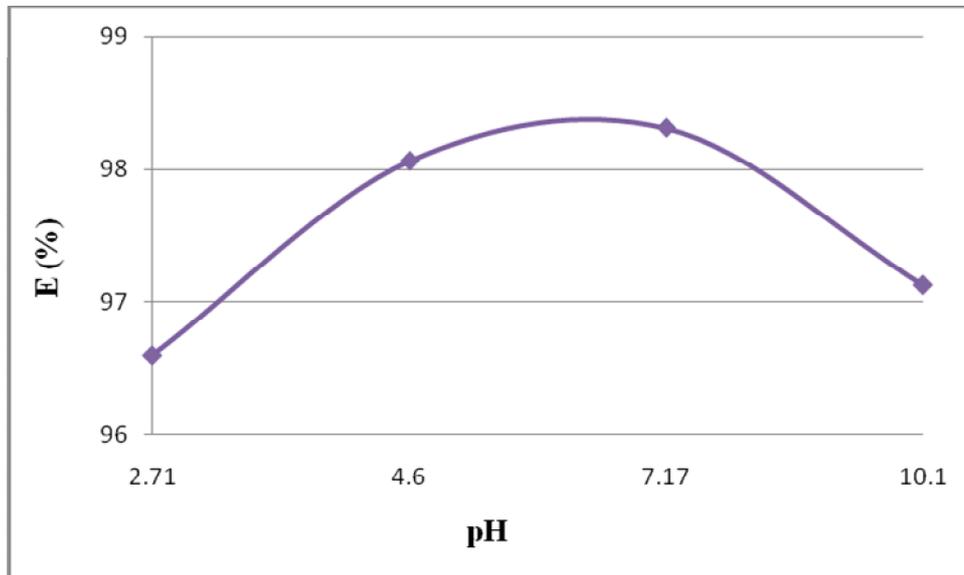


Figure IV.2. Évolution du rendement d'extraction du BM en fonction du pH initial de la phase externe (BM) .

[Span 80]= 3%(m/v), [D2EHPA]= 4% (v/v), vitesse agitation= 600rpm, Ci =25 ppm
rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane= 1 ,[H2SO4]= 0,5M, temps
de contact =3 min.

D'après les résultats obtenus on constate que plus de 96 % de BM est extrait à partir de 2.71.

IV.2. Effet du temps de contact :

Dans le processus d'extraction par la membrane liquide émulsionnée l'efficacité d'extraction et la stabilité de l'émulsion est liée au temps de contact ou temps de transfert entre la phase émulsion et la phase externe [41].

D'après la figure IV.3.on remarque que plus de 99 % de BM sont extraites à partir de 3 min on peut dire que l'extraction de BM suit une cinétique rapide.

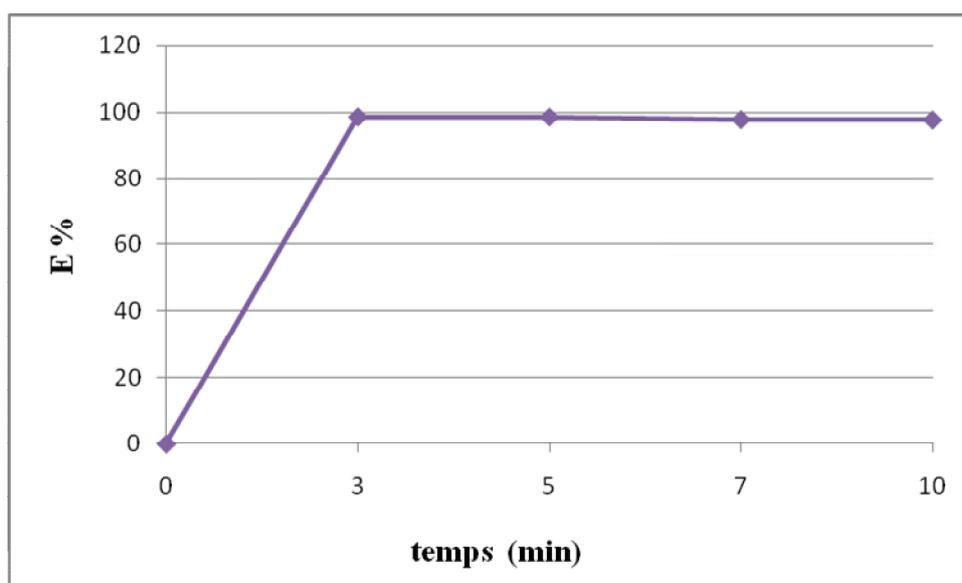


Figure IV.3. L'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du BM.

[D2EHPA]= 4 %(v/v), [Span80] = 3 %(m/v), vitesse agitation= 600rpm, $C_i=25$ ppm,
[H₂SO₄]=0,5M, Rapport phase interne/ phase membrane= 1, Rapport de traitement=1/5
pH de la phase externe=6.

IV.3. Effet de la concentration d'extractant :

La concentration d'extractant dans la phase membrane joue un rôle essentiel dans le Comportement global d'extraction par MLE. Pour étudier l'effet de la concentration du transporteur, on a fait varier la concentration de D2EHPA dans l'intervalle de 2% à 10 % (v/v). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante :

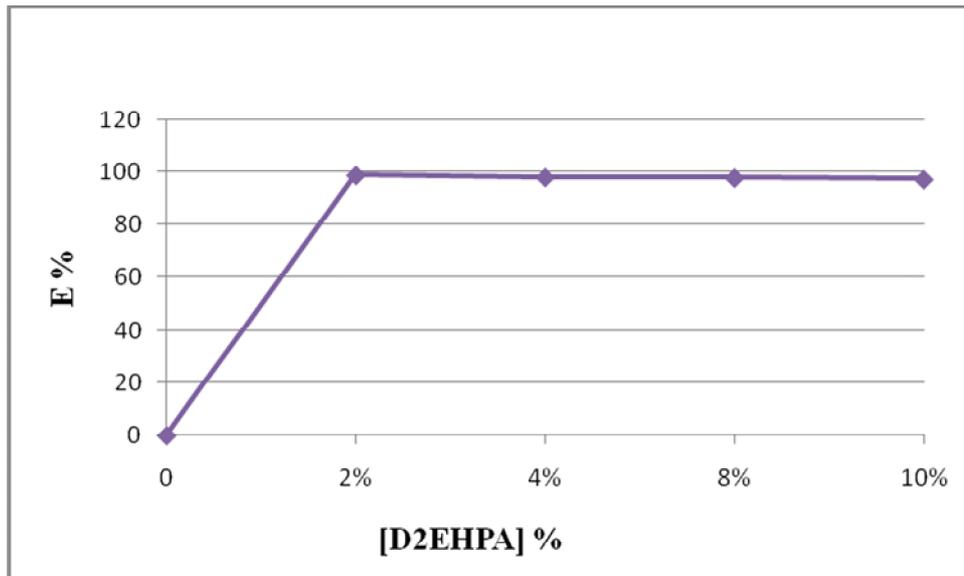


Figure IV.4. Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction du BM.

[Span 80]= 3% (m/v), vitesse agitation= 600rpm, $C_i = 25$ ppm

Rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane= 1, $[H_2SO_4] = 0,5$

Temps de contact=3 min, pH de la phase externe=6.

D'après cette figure on observe que le rendement atteint une valeur maximale de 98.78% à une concentration de D2EHPA égale à 2%, et une augmentation au-delà de 2% n'a pas d'effet sur le rendement.

IV.4. Effet de la concentration du surfactant :

Le tensioactif joue un rôle très important dans la conception et dans le processus d'extraction. Dans un système de membrane liquide émulsionnée, le tensioactif ajouté devait avoir le comportement d'émulsionnant [42]. Dans notre travail, les expériences ont été réalisées en variant la concentration du tensioactif de 2% à 8% (m/v) et en fixant tous les autres paramètres, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.5 D'après cette figure, on constate que 2 % de span80 est suffisant pour avoir une émulsion stable avec un rendement de plus de 97 % .

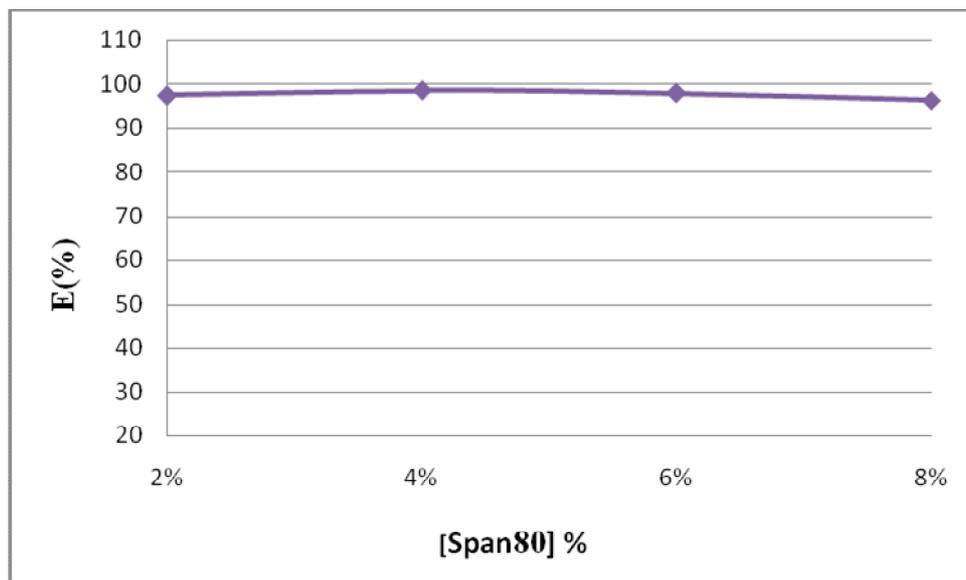


Figure IV.5. Effet de la concentration du surfactant sur le rendement d'extraction du BM.

[D2EHPA]= 2 % (v/v), vitesse agitation= 600 rpm, $C_i = 25$ ppm rapport de traitement=1/5
rapport phase interne/ phase membrane=1, $[H_2SO_4] = 0,5M$, temps de contact=3 min, pH de la
phase externe=6,5.

En plus, l'évolution de la concentration de bleu de méthylène dans la phase externe au cours de processus d'extraction en fonction du temps pour différente concentration en surfactant (2%, 4%, 6%, 8%) est montré sur la figure IV.6 suivante. D'après cette figure, on constate qu'au début de processus d'extraction, la concentration en BM dans la phase externe diminue mais à partir de 3 min, on constate une augmentation de la concentration du BM. Cela peut être expliqué probablement par la rupture de la membrane.

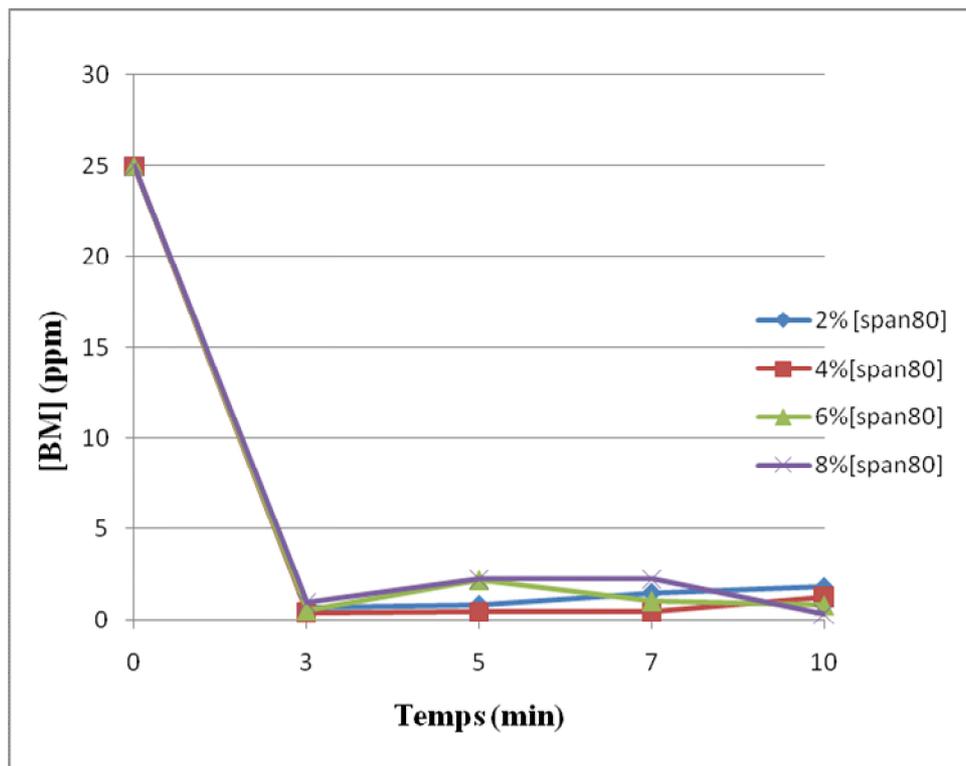


Figure IV.6. La concentration du BM en fonction de temps.

[D2EHPA]= 2 % (v/v), vitesse agitation= 600rpm, C_i =25 ppm, rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane=1, $[H_2SO_4]$ = 0,5M, pH de la phase externe=6,5.

IV.5. Effet de la concentration de la phase de stripping (phase interne) :

Comme l'étape d'extraction se produit à l'interface entre la solution d'alimentation et la phase membrane liquide, l'extraction du bleu de méthylène exige nécessairement une étape de dés extraction simultanée à l'interface entre la membrane et la phase interne. Dans cette étape de dés extraction, l'extractant est régénéré et le bleu de méthylène est épuré. Pour étudier l'effet de la concentration de la phase interne sur le rendement d'extraction et aussi sur la concentration de BM, on a fait varier la concentration en acide (H_2SO_4) de la phase interne. Les valeurs prises sont : 0,5 M; 1 M ; 1.5M. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.7.

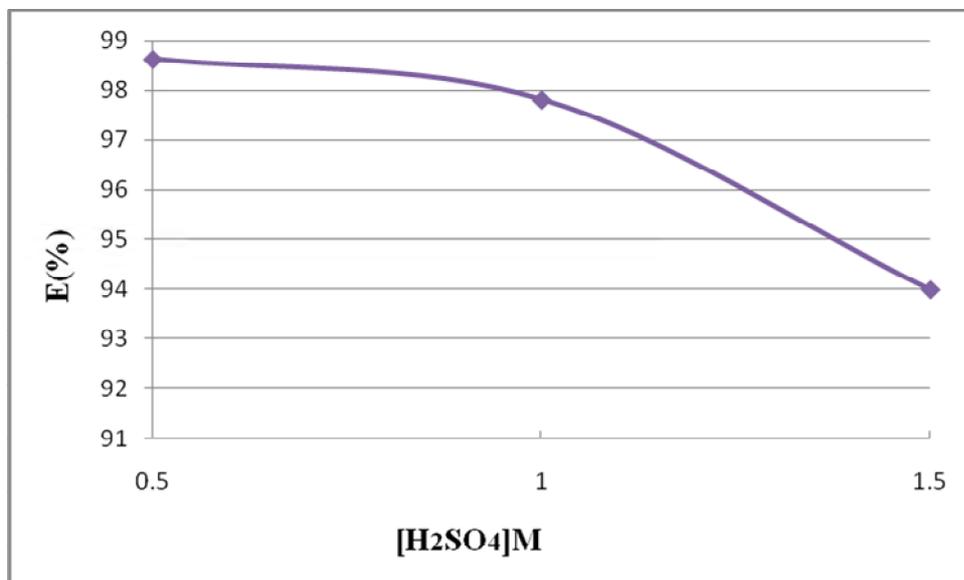


Figure IV.7. Effet de la concentration de la phase interne sur le rendement d'extraction du BM.

[D2EHPA]= 2 % (v/v), [Span80]= 4%(m/v), vitesse agitation= 600rpm, C_i =25 ppm, rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane=1, temps de contact=3 min, pH de la phase externe=6,5.

Ces résultats montrent qu'une concentration de l'acide de 0.5M est suffisante pour avoir un rendement 98 %. Mais on constate également une légère diminution cela peut être expliqué par le phénomène de gonflement osmotique (entraînement de l'eau à partir de la phase externe) qui provoque la dilution de la phase interne, par conséquent le stripping devient moins efficace [24]. Donc la concentration 0,5 M est prise comme valeur optimale.

IV.6. Effet du rapport de traitement :

L'influence du rapport de traitement (volume de l'émulsion sur le volume de la phase externe) sur le rendement d'extraction de BM est représentée sur la figure IV.8. D'après les résultats obtenus on constate que 0.1 est suffisant pour avoir un rendement de 98 %.

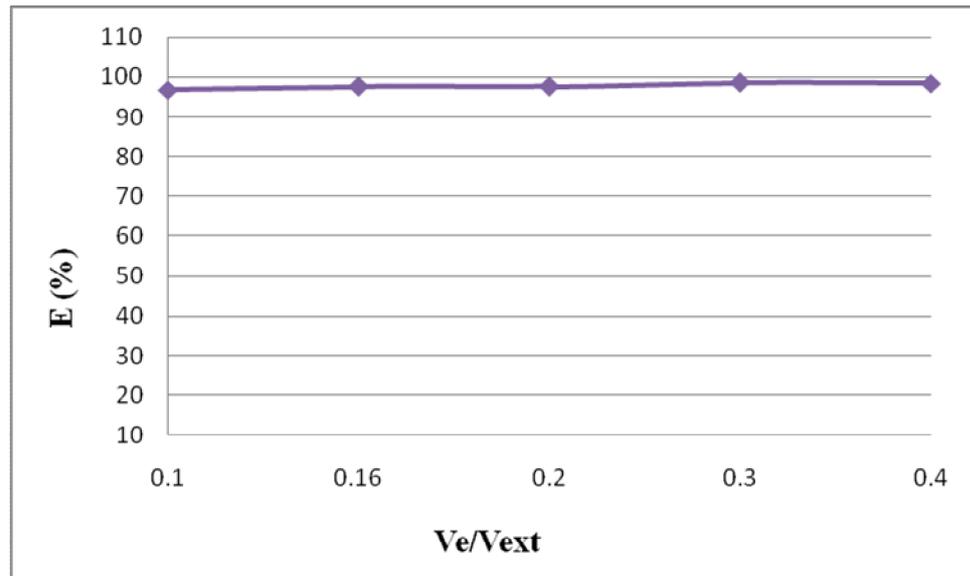


Figure IV.8. Effet du rapport de traitement sur le rendement d'extraction du BM.

[D2EHPA]= 2%(v/v), [Span80]= 4%(m/v), vitesse agitation= 600rpm

Ci = 25 ppm, [H2SO4]= 0,5M, rapport phase interne/ phase membrane= 1, temps
de contact =3 min, pH de la phase externe=6

IV.7. Effet de la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation :

La vitesse d'agitation de la phase aqueuse d'alimentation et la phase émulsion primaire influe sur le transfert de masse au cours de la réaction d'extraction et la stabilité de l'émulsion [40]. L'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du BM a été étudié pour trois vitesses d'agitation : 400, 600 et 800 rpm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.9. On constate qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 400 à 800 rpm améliore le rendement d'extraction du BM puisque la surface de transfert de masse devient importante. Cependant, une augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de 600 rpm diminue le rendement d'extraction due à la rupture de l'émulsion. Donc la valeur optimale de la vitesse d'agitation est de 600 rpm avec un rendement de 98,35 %.

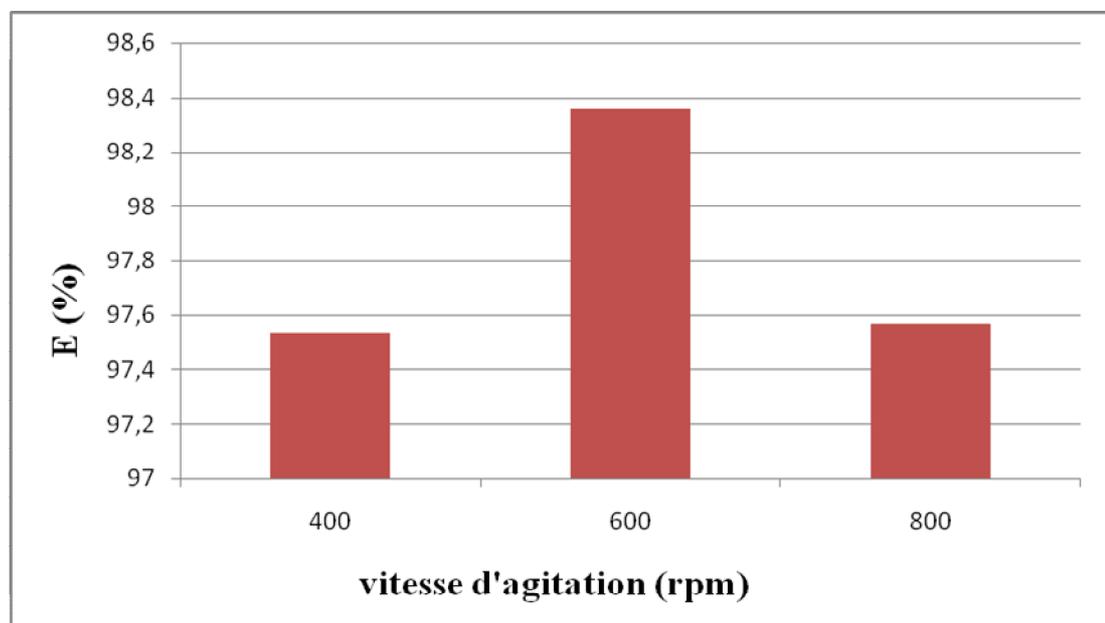


Figure IV.9. Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du BM

[D2EHPA]= 2%(v/v), [Span80]=4%(m/v), rapport de traitement=1/5
Ci=25 ppm, [H₂SO₄]= 0,5M, rapport phase interne/ phase membrane= 1
Temps de contact=3 min, pH de la phase externe=6.

IV.8. Effet de la concentration initiale du BM dans la phase externe :

La concentration initiale du BM dans la phase externe joue un rôle très important dans le processus d'extraction. Pour étudier l'influence de cette concentration sur le rendement d'extraction, on a fait varier la concentration de BM entre 20 et 100 ppm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.10. D'après cette figure on remarque que le rendement d'extraction augmente jusqu'à une valeur optimale qui est 99% pour une valeur de concentration égale à 50 ppm et 80 ppm, ensuite au-delà de 80 ppm le rendement d'extraction diminue.

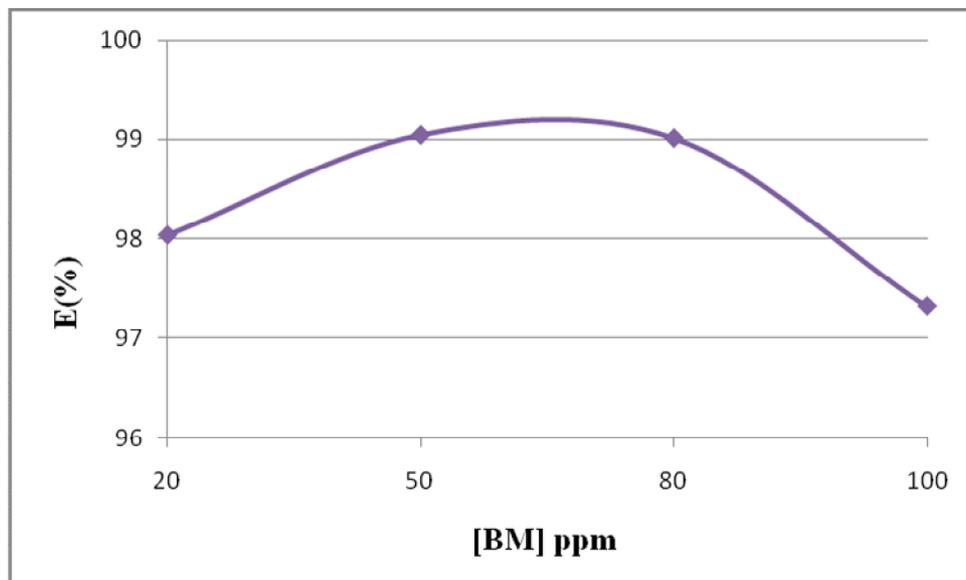


Figure IV.10. Effet de la concentration initiale du BM sur le rendement d'extraction.

[D2EHPA] = 2%(v/v), [Span80]=4%(m/v), rapport de traitement=1/5, vitesse d'agitation=600 rpm
[H₂SO₄]= 0,5M, rapport phase interne/ phase membrane= 1, temps de contact= 3 min
pH de la phase externe=6.

La cinétique d'extraction du bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale en BM est représentée sur la figure IV.11. On constate que plus la concentration initiale est importante plus la cinétique d'extraction est rapide.

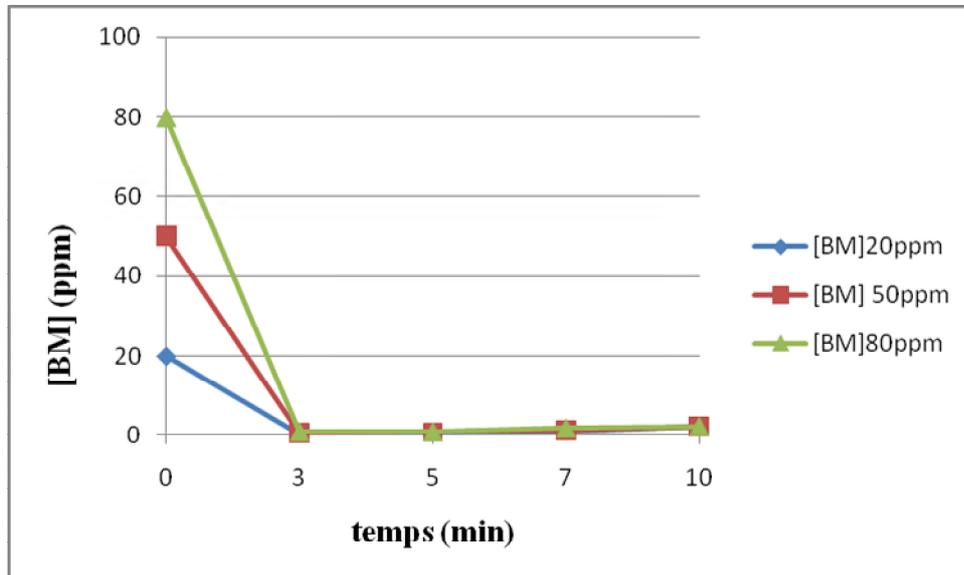


Figure IV.11. Cinétique d'extraction du BM en fonction de la concentration initiale de BM dans la phase externe.

[D2EHPA]= 2 %(v/v), [Span80]= 4 %(m/v), C_i =25 ppm, pH de la phase externe =6
[H₂SO₄]=0,5M, Rapport de phase interne/phase membrane= 1, Rapport de traitement=1/5.

IV.9. Effet du rapport volumique de la phase stripping sur la phase membranaire (Vs/Vm):

La figure IV.12 représente la variation du rendement d'extraction pour les rapports Vs/ Vm de 0,25, 0,5 et 1. On constate que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport Vs/Vm. Cela peut être expliqué par le fait qu'avec l'augmentation de rapport, le globule d'émulsion devient plus dense en gouttelettes internes riche en agent de stripping.

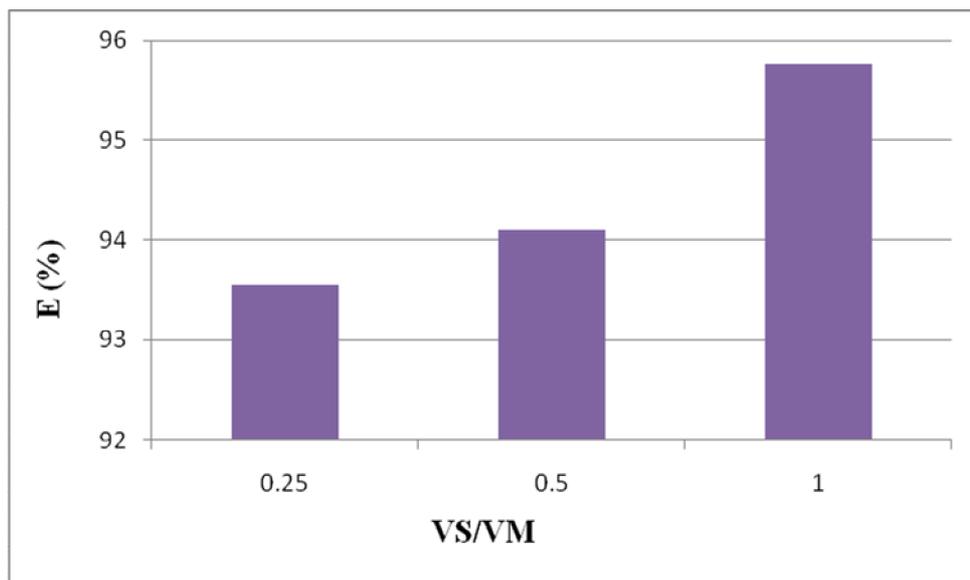


Figure IV.12. Effet du rapport de la phase interne sur la phase membrane sur le rendement d'extraction

[D2EHPA]= 2%(v/v), [Span80] =4%(m/v), rapport de traitement=1/5
Ci = 25 ppm, [H₂SO₄]= 0,5M, rapport phase interne/ phase membrane= 1
temps de contact=3 min, pH de la phase externe=6.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est d'étudier la possibilité d'extraction et de séparation du bleu de méthylène en utilisant la membrane liquide émulsionnée. Contenant le D2EHPA comme extractant et le span 80 comme surfactant et l'heptane comme diluant.

Cette étude nous a permis d'optimiser les paramètres influençant sur l'efficacité d'extraction par la MLE à savoir : Le pH de la phase externe, le temps de contact, la concentration du transporteur (D2EHPA), la concentration du surfactant (span 80), la concentration de la phase interne ($[H_2SO_4]$), la vitesse d'agitation, le rapport de traitement (RT), la concentration de la phase externe, Rapport volume de la phase interne / volume de la phase membrane).

D'après les résultats expérimentaux obtenus, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Le bon fonctionnement du système émulsionné dépend du pH de la phase d'alimentation une extraction efficace est enregistrée à pH égal à 7.
- ❖ Pour avoir un rendement optimal on prendra un temps d'émulsification égale à 3 min avec un rendement 98.78 %.
- ❖ L'efficacité de l'extraction est obtenue à 2% en extractant avec un rendement de plus de 97 %
- ❖ Une concentration de 2 % en span80 est suffisante pour avoir une émulsion stable avec un rendement plus 97 %.
- ❖ L'efficacité de l'extraction est obtenue à 0.5 M avec un rendement d'extraction égale à 98 %.
- ❖ L'efficacité d'extraction est d'autant plus importante que le rapport de traitement est important, car la surface moyenne de transfert est importante.
- ❖ L'augmentation de la vitesse d'agitation correspond à l'augmentation de la surface de transfert de masse. Cependant une augmentation excessive (au-delà de 600 rpm) réduit l'efficacité d'extraction due à la rupture de l'émulsion.

- ❖ plus la concentration initiale de bleu de méthylène est importante plus la cinétique d'extraction est lente.
- ❖ Le meilleur rendement est enregistré pour le rapport $V_s / V_m = 1$.

Références bibliographiques

- [1] A.MADANI, « adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) », mémoire de master Université Mohamed Khaider Biskra (2014).
- [2] M.DJENOUHAT, F. BENDEBANE, L. BAHLOUL, MEH. SAMAR, F. ISMAIL. R. Soc. Open sci. 5(2018) 171220 .
- [3] L.DALI YOUCEF, « purification et caractérisation de l'attapulgite algérienne. Application a l'adsorption du bleu de méthylène », thèse de magister, université d'Oran (2012).
- [4] Y.BENDAHEMA, « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acrylique », mémoire de magister, universités de Tlemcen (2011).
- [5] E.Yilmaza, Sh .Memond, M .Yilmaza, journal of hazardous materials, 174 (2010) 592-597.
- [6] N.BARKA, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse de doctorat, universités d'Agadir (2008).
- [7] V.K.Gupt, Suhas, Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313–2342.
- [8] E. Forgacs , T.Cserhati, G. Oros, journal of Environmental International.7 (2004) 953-971
- [9] S. BENDOU, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », mémoire de magister, université de Boumerdes (2009).
- [10] M.Dogan, Y.ZDEMIR, M.ALKAN , Global NEST Journal, 75(2007)701-713.
- [11] S.HAMMAMI, « Étude de dégradation des colorants de textiles par les procédés d'oxydation avancée .application à la dépollution des rejets industriels », thèse doctorat université paris-Est (2008).
- [12] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, ActaPart, A 64 (2006) 693–697.

- [13] J. Cenens.A.Schoonheydt, Clays and Clay Minerals, 36 (1988) 214-224.
- [14] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. (2006) « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue» ,thieme.
- [15] T. M. Wilson, American Journal of Physiology, 19 (1907) 647-670.
- [16] K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri , methylene blue using a, Journal of Hazardous Materials, B 84 (2001) 57-71.
- [17] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad ,Journal of Hazardous Materials ,177 (2010) 70–80.
- [18] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman; «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste », Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 53–60.
- [19] V.S.ukumaran, A. Ramalingam, Journal of Quantum Information Science, 1 (2011) 69-72.
- [20] F.SAIDI, « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée». Mémoire de magister, Université de Tlemcen (2013).
- .
- [21] I.RIDJALINE, S.BOUALLAK, « contribution à l'étude d'extraction du cérium III par membrane liquide émulsionnée », mémoire de magister, université de Bejaia (2016).
- [22] S.BEY, «Extraction de zinc (II) par membrane liquide supportées » , mémoire de magister , université de Bejaia (2004).
- [23] A.BENAISSA, A.BENSIRA , « Extraction de cadmium (II) par membrane liquide émulsionnée » , mémoire de licence , université Dr Moulay Tahar de Saida (2013).
- [24] N.ZABAT, « Complexation de métaux lourds par des hétréropolyanions lacunaires de type DAWSON : Extraction par membrane liquide émulsionnée », thèse de doctorat université Badji Mokhtar Annaba (2010).

- [25] A.HACHEMAOUI, « Contribution à l'étude de l'extraction de quelques métaux de transition par membranes liquides émulsionnées », thèse de doctorat, université de Bejaia (2014).
- [26] N.BOUKAOUS, « Extraction du colorant noir bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée », thèse de magister université Badji Mokhtar Annaba (2014).
- [27] S, CHAOUCHI, « Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée », thèse de doctorat, université Badji Mokhtar Annaba (2014).
- [28] S.LIGNEL ; « Emulsions eau-dans-huile générées par un procédé microfluidique : contribution à l'étude de la congélation de l'eau dispersée en émulsion », thèse de doctorat Université de Technologie compiègne (2014).
- [29] N.BENYAHIA, « Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé », thèse de doctorat , université Aboubeker Belkaid Tlemcen (2015).
- [30] M.BENMANSOUR, « séparation et pré-concentration du Pb(II) et Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE) », thèse de magister , université Aboubeker Belkaid Tlemcen (2012).
- [31] Z.SEFRO, « Étude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du plomb (II) par membrane liquide », mémoire master, université Aboubeker Belkaid Tlemcen (2012).
- [32] Ka Ho Yim , « comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches », thèse de doctorat , école centrale paris (2013).
- [33] L.BAHLOUL, « Extraction par membrane liquide émulsionnée des colorants cationiques bleu de métylène et méthyl violet en phase aqueuse », thèse de magister université Badji Mokhtar Annaba (2007).
- [34] B.A.MIKUCKI, ASARE KOSSKO, Hydrometallurgy, 209(1986) 16
- [35] W.YINHUA, Z.BIN, W.ZIANG, J.Membrane Sci., 49(2001) 184.
- [36] M.TERAMOTO, H.TAKIHANA, M.SHIBUTANI, T.YUASA, N.HARA, Sep. Sci. Technol., 18(1983) 397-419.

- [37] Y.H.WAN, X.D.WANG, X.J.ZHANG, J. Membrane.Sci., 135(1997) 263-70.
- [38] M.TERAMOTO, H.TAKIHANA, M.SHIBUTANI, T.YUASA, Y.MIYAKE, H.TERANISHI, J. Chem. Eng. Japan., 14(1981) 122.
- [39] M.CHAKRABORTY, C.BHATTACHARYA, S.DATTA, J.Energy Heat Mass Transf., 24(2002) 75-88
- [40] Y.H.WAN, X.D.WANG, X.J.ZHANG, J. Membrane.Sci., 135(1997) 263-70.
- [41] R.A.KUMBASAR, I.SAHIN, J. Membr. Sci 325(2008) 712–718.
- [42] A.L.AHMAD, A. KUMASTUTI, C.J.C. DEREK, B.S. Ooi, J. Chem Eng. 171(2011) 870-882.

Résumé :

Notre travail est basé sur l'étude de l'extraction d'un colorant cationique bleu de méthylène par la membrane liquide émulsionnée (MLE).

La première partie consiste à une recherche bibliographique sur les colorants particulièrement le bleu de méthylène et le procédé d'extraction par membrane.

La deuxième partie a été consacrée à l'extraction du bleu de méthylène par MLE et les conditions optimales de l'extraction sont comme suit : pH =7, t =3 min, [D2EHPA]= 2%, [Span80]= 2%, [H₂SO₄]=0,5 M et la vitesse d'agitation est égale à 600 rpm , [BM]=50 ppm, V_s/V_m=1, V_e/V_{ext} =0.1

Mots Clés : Extraction, bleu de méthylène, membrane liquide émulsionnée.

Summary :

Our work is based on the study of the extraction of a blue cationic dye of methylene by the emulsified liquid membrane (MLE).

The first part consists of a literature search on dyes, especially methylene blue and the membrane extraction process.

The second part was devoted to the extraction of methylene blue by MLE and the optimal conditions of extraction are as follows: pH = 7, t = 3 min, [D2EHPA] = 2% [Span80] = 4%, [H₂SO₄] = 0.5 M and the stirring speed is 600 rpm, [BM] = 50 ppm V_s/V_m=1, V_e/V_{ext} =0.1