

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira-Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire des LPMTSR

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

M^{elle} LAIDLI Hakima

Thème

**Extraction liquide-liquide du bleu de méthylène par un contacteur
membranaire à fibre creuse spiralé**

Soutenu le 08/07/2024

Devant le jury composé de :

Mr. SELLAMI Ferhat	Président	univ. Bejaia
Mr. BEY Said	Promoteur	univ. Bejaia
Mme. BELAID Taous	Examinatrice	univ. Bejaia
M ^{elle} ZEGHOUATI .N	Co-promotrice	univ. Bejaia

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et le tout miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

*En tout premier lieu, je tiens à remercier très chaleureusement mon promoteur Mr **BEY Saïd** d'avoir proposé ce sujet et d'avoir accepté de m'encadrer et diriger ce travail par excellence.*

*Je tiens à remercier également ma Co-promotrice **M^{lle} Narimane Zeghouati** pour ces précieux conseils et son aide, pour ses encouragements, sa patience et sa gentillesse, ses orientations scientifiques durant toute la période du travail.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude, et mes profonds respects et remerciements aux membres de jury : **Mr sellami Ferhat** qui nous a fait l'honneur d'accepter d'être président de jury et **M^{me} Belaïd taous** pour avoir accepté d'examiner ce travail. Ainsi que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

Un agréable merci à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ainsi que mes collègues de travail et tous le personnel du laboratoire des Procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération (LPMISR).

*Un immense merci s'adresse à mes amies : **Sília; Anaïs; Meriem. Imane; Amira; Sabrina; Basma; Chaïma** et dis à ceux qui nous ont quitté à mi-chemin nous sommes arrivés sans vous.*

*Mes chaleureux remerciements vont également à ma chère famille **LAIDLI.***

Dédicace

Je dédie ce modeste travail particulièrement :

A la mémoire de mes grands-parents que dieu les accueille dans son vaste paradis.

A mes chers parents, qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne. Pour leurs soutiens depuis toujours, pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse arriver à ce stade vous m'avez aidé à aller jusqu'au bout, je vous aime tant !! Que dieu vous protège.

A ma chère et unique sœur Hassiba

A mes chers frères ; Khaled, Walid et Ghanou.

C'est grâce à vous que j'ai pu franchir ce trajet et accomplir ce travail. Merci pour votre soutien, que dieu vous protège et consolide les liens sacrés qui nous unissent, je vous aime de toutes mes forces !!!

A mes chers cousins(e) : Taher, Lydia et Mélissa.

A tous mes chères amies de longues dates sans préciser les noms afin de n'oublier personne, à nos souvenirs, nos bonheurs et malheurs Partagés, nos rires et larmes. Que notre amitié dure toujours.

A mes chats mes boules de tendresse Simba, Mahrous, chichwan et Masha.

A tous ceux que j'aime.



Hakima

Liste des abréviations :

ABS : absorbance.

BB : box –bhenken.

BM : bleu de méthylène.

D-2EHPA : **D-2** éthylhexyl phosphorique acide

DMA : dimethylacetamide.

ELL : extraction liquide-liquide.

ETOH : éthanol

H₂SO₄ : acide sulfurique.

HCL : acide chlorhydrique.

HFMC : hollow fiber membran contactor.

MEI : membrane échangeuse d'ions.

MF : microfiltration.

MLE : membrane liquide émulsionnée.

MLS : membrane liquide supportée.

MLV : membrane liquide volumique.

MPE : méthodologie plan d'expériences.

MSR : méthodologie de surface de réponse.

NAOH : hydroxyde de sodium.

NF : nanofiltration.

PC : plan de criblage.

PCC : plan composite centré.

PE : plan d'expériences.

PFC : plans factoriels complets à deux niveaux.

PFF : plans factoriel fractionnaires à deux niveaux.

PM : plan de mélange.

PR : Plan Rechtschaffner

PR : Plan Rechtschaffner.

PSF : polysulfone.

PVP K-17 : Polyvinylpyrrolidone

RG : Rhodamine.

UF : ultrafiltration.

UV : ultraviolet.

Liste des figures :

Figure I-1 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque.....	6
Figure I-2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.....	6
Figure I-3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.....	7
Figure I-4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	8
Figure I-5 : Structure chimique du BM.....	11
Figure II-1 : membrane sélective.....	15
Figure II-2 : Membrane liquide.....	16
Figure II-3 : Membrane liquide volumique.....	17
Figure II-4 : Membrane liquide émulsionné.....	18
Figure II-5 : module plan Schéma d'un montage de type filtre-presse.....	21
Figure II-6 : Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé.....	22
Figure II-7 : Module tubulaire.....	23
Figure II-8 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire à fibre creuse.....	25
Figure II-9 : Représentation du Principe de l'extraction liquide-liquide en fibres Creuses.....	26
Figure III-1 : schéma de plan d'expériences.....	28
Figure III-2 : la disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude.....	29
Figure III-3 : Matrices d'expériences pour les plans factoriels complets.....	29
Figure III-4 : Plans factoriels complets 2^2 et 2^3	31
Figure III-5 : Plan composite centré pour 3 facteurs.....	32
Figure III-6 : Courbes d'interactions.....	34
Figure IV-2 : structure chimique du D2EHPA.....	36

Figure IV-4 : La spectrophotomètre UV-visible.....	39
Figure V-1 : les valeurs prédites de la réponse par rapport aux valeurs expérimentales	
Figure V-2 : Diagramme de Pareto.....	45
Figure V-3 : Diagramme des effets individuels des facteurs.....	47
Figure V-4 : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres	47
Figure V-5 : Contour de réponse.....	51
Figure V-6 : optimisation des paramètres expérimentaux.....	52
Figure V-7 : efficacité d'extraction des valeurs optimale.....	53
Figure V-8 : Représentation du rendement de réextraction en fonction des acides.....	53

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	5
Tableau I-2 : Classification tinctoriale des colorants.....	8
Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	12
Tableau II-1 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires.....	24
Tableau IV-1 : caractéristiques chimiques des produits utilisés	35
Tableau IV-2 : Conditions des membranes fibres creuses préparés	37
Tableau IV- 3 : Propriétés des membranes fibres creuses	38
Tableau IV-4 : Facteurs et domaines d'étude.....	40
Tableau IV-5 : Matrice d'expériences	41
Tableau V-1 : étude de stabilité des différentes membranes.....	42
Tableau V-2 : la matrice d'expérience.....	43
Tableau V-3-1 : Analyses de variance (ANOVA).....	44
Tableau V-3-2 : Les effets des paramètres et leurs coefficients.....	46

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Liste DES abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I-1-Introduction	3
I-2-Définition et structures des colorants.....	3
I-3-Classification des colorants.....	4
I-4-Applications des colorants.....	9
I-5-Toxicité et les dangers environnementaux des colorants	9
I-6-Procédés de traitement des colorants.....	10
I-7- Bleu de méthylène	11

CHAPITRE II : Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires.

II-1-Introduction	14
II-2-définition d'une membrane	14
II-3-types de membranes.....	15
II-4-Structures des membranes	18
II-5- Caractéristiques et performances des membranes	19
II-6-Procédés membranaires	19
II-7-Avantages des procédés membranaires	20
II-8-Définition des contacteurs membranaires	20
II-9-Géométrie des modules	21
III-10 -Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires	23

II-11- Contacteurs membranaires Gaz/Liquide.....	24
II-12-Contacteurs membranaires liquide/liquide.....	25

Chapitre III : Généralités sur les plans d'expériences

III-1-Introduction.....	27
III-2-Définition des plan d'expérience (PE).....	27
III-3-Terminologie.....	27
III-4-Présentation des plans d'expériences.....	30
III-5-Les Différents classes de plan	30
III-6-Objectifs et avantages des plans d'expériences	33
III-7- Application des plans d'expériences	34
III-8-Notions d'interactions.....	34
III-9-Test de validation.....	35

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV-1- Introduction.....	38
IV-2- Présentation des produits chimiques, matériels et appareillage	38
IV-3-Bleu de méthylène.....	39
IV-4- D2EHPA.....	39
IV-5-Discription du contacteur membranaire fibre creuse.....	40
IV-6-Procédure expérimentale de l'extraction liquide - liquide	41
IV-7- Spectroscopie UV-visible	42
IV-8-Application des plans d'expériences sur l'extraction du BM par le contacteur à fibre creuse spiralé.....	43
IV-9-Procédure de réextraction du bleu de méthylène.....	44

CHAPITRE V : Résultats et discussions

V-1-Introduction.....	45
------------------------------	-----------

V-2-Choix de la membrane.....	45
V-3- la matrice d'expériences	46
V-4-Analyse du plan factoriel (Analyse ANOVA)	46
V-5-Diagramme de Pareto	50
V-6-Effet individuel des paramètres	50
V-7-Effet des interactions	53
V-8-Contour de réponse	53
V-9-Optimisation	55
V-10-Réextraction du Bleu de méthylène.....	56
Conclusion.....	58
Références.....	60

Introduction

Le développement rapide des activités industrielles pour répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement significatif des rejets polluants [1]. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé. Les colorants possèdent d'énormes potentiels de marché dans les secteurs alimentaire, agricole, cosmétique, textile et pharmaceutique [2]. Cependant, les applications industrielles non contrôlées des colorants synthétiques peuvent avoir comme conséquence de sérieux risques pour la santé humaine et une source de pollution pour l'environnement.

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 [3, 4].

Afin de préserver l'environnement, notamment les ressources en eau de cette pollution, Des efforts doivent être faits dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans Le monde industriel qui est la principale source de pollution [5]. En effet, il existe plusieurs Procédés qui permettent de récupérer les colorants contenus dans les effluents aqueux, parmi lesquels on peut citer la précipitation, l'adsorption sur charbon actif, les échangeurs d'ions, l'électrolyse, la séparation par membrane et l'extraction liquide-liquide [6].

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui présentent une alternative attrayante aux méthodes conventionnelles [7], Depuis près de 20 ans Les contacteurs membranaires remplacent les colonnes, les tours de désaération ou autres extracteurs. On les trouve dans l'industrie microélectronique, pharmaceutique et alimentaire [8].

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude dont l'objectif est l'extraction liquide-liquide du bleu de méthylène par un contacteur membranaire fibre creuse spiralé. Un plan factoriel complet à deux niveaux est utilisé dans le but de déterminer les paramètres les plus influents sur l'extraction du BM et leurs interactions. Un modèle mathématique représentant la réponse est créé et les conditions optimales du système sont déterminées.

Notre étude est subdivisée en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui recèle principalement des généralités sur les colorants ou on distingue spécifiquement le bleu de méthylène.
- Le deuxième chapitre exposera des généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires.
- Le troisième chapitre donne un aperçu général sur les plans d'expériences.
- Le quatrième chapitre s'attachera à décrire la méthodologie expérimentale adoptée au cours de ce travail, en présentant les matières premières utilisées, les dispositifs expérimentaux, les différents procédés appliqués.
- Le cinquième chapitre exposera la discussion des résultats obtenus lors de la réalisation pratique de cette étude. Pour finir une conclusion générale et les perspectives sont présentées.

I-1-Introduction :

Les composés organiques répandus dans les milieux aquatiques peuvent en effet poser des problèmes de toxicité et de rétention prolongée [9], Cela peut être dû à divers facteurs, tels que la stabilité chimique de ces composés et leur capacité à se bio accumuler dans les organismes aquatiques. Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles en raison de leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse. Le Bleu de méthylène (BM) et la Rhodamine 6G (RG) sont des colorants synthétiques qui ont été utilisés dans diverses industries pour leur capacité à produire des teintures durables et vibrantes [10, 11].

Les colorants synthétiques peuvent être parmi les polluants les plus importants, surtout lorsqu'ils sont rejetés dans l'eau. Leur structure moléculaire complexe et leur origine synthétique les rendent souvent difficiles à se dégrader naturellement, ce qui peut poser des risques pour la santé humaine et avoir des effets nuisibles sur l'environnement [12]. Des méthodes physicochimiques sont souvent considérées comme des solutions efficaces, incluant l'adsorption, l'oxydation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide...etc. ; ont été largement étudiés [13, 14].

I-2-Définition et structure des colorants :

Un colorant est défini comme étant une substance mise au contact de façon approprié avec un support capable de teindre une autre substance d'une manière durable [15], cette dernière Possède un groupe chimique qui lui confère la capacité d'absorber une partie du spectre lumineux dans la région visible (de 380 à 750 nm) [16].

En général, ce sont des composés organiques constitués de 3 parties essentielles : le chromophore, l'auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion qu'il lui confère la couleur, L'auxochrome est en effet la partie d'une molécule qui influence l'intensité de la coloration et qui fixe efficacement le colorant sur le support, et en Dernier le groupe solubilisant est une partie de la molécule qui améliore sa solubilité, c'est-à-dire sa capacité à se dissoudre dans un milieu donné, comme l'eau [17].

I-3-Classification des colorants :

Les colorants peuvent en effet être classés selon plusieurs critères, tels que leur structure chimique, leur source (naturelle ou synthétique), leur couleur, leur solubilité, et les méthodes d'application [18, 19].

I-3-1- Classification des colorants selon leurs natures et origines :

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [20].

I-3-1-1-Colorants naturels :

Les colorants naturels sont extraits de sources naturelles telles que les plantes, les animaux et même certains minéraux. Avant l'introduction des mordants, ces colorants présentaient en effet des limitations importantes en termes de propriétés de couleur, de résistance à la lumière et de gamme de couleurs disponibles [21].

Effectivement, les colorants naturels extraits de micro-organismes sont très intéressants pour plusieurs raisons. Leur production en bioréacteur permet une meilleure maîtrise des conditions de croissance, ce qui peut conduire à une production plus rapide et plus économique. De plus, cette approche peut être plus respectueuse de l'environnement et nécessite moins d'espace physique par rapport à d'autres méthodes de production de colorants [22]. Certains colorants naturels ont également un faible niveau de toxicité et certains peuvent avoir des effets mutagènes, c'est-à-dire qu'ils peuvent causer des mutations génétiques lorsqu'ils sont exposés à certaines conditions [23].

I-3-1-2-Colorants synthétiques :

Ces colorants offrent également une stabilité supérieure par rapport aux colorants naturels, tels qu'une grande stabilité par rapport à la lumière et à l'oxygène, un pH plus stable et une durée de vie plus longue [24].

En outre, on doit tenir compte des préoccupations environnementales liées à l'utilisation de solvants et d'intermédiaires chimiques dans les colorants synthétiques. Ces produits chimiques peuvent en effet entraîner une pollution grave et avoir un impact néfaste sur les êtres vivants et les écosystèmes [25].

I-3-2-Classification chimique :

Le classement selon la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule.

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [26].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo(-N=N-) ;	Amine primaire (- NH ₂) ;
Nitroso(-N=O) ;	Amine secondaire (NHR) ;
Carbonyle (>C=O) ;	Amine tertiaire (NR ₂) ;
Vinyle (-CH=CH-) ;	Hydroxy (-OH) ;
Nitro(-NO ₂) ;	Alcoyle (-OR) ;
Thiocarbonyle (>C=S).	Donneurs d'électrons (-Cl).
Thiocarbonyle (>C=S).	Donneurs d'électrons (-Cl).

I-3-2-1-Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques constituent une classe importante de polluants présents dans les eaux usées des industries du textile [27], de l'alimentation, du cuir, du papier, du plastique et des cosmétiques [28], Ces composés organiques sont souvent difficiles à éliminer des eaux usées car ils sont résistants aux méthodes de traitement conventionnelles et à la biodégradation naturelle [29].

Ces derniers sont caractérisés par la présence du groupement chromophore N=N qui relie généralement deux molécules d'aryles. Selon le nombre de chromophores présents dans la molécule, on distingue trois types de colorants azoïques : les mono azoïques, les diazoïques et les poly azoïques [30].

En effet, Les colorants azoïques maximum sont synthétisés par diazotation d'une amine primaire aromatique, suivie d'un couplage avec un ou plusieurs nucléophiles riches en électrons tels que des groupes hydroxy et amino. D'autres méthodes de synthèse des colorants azoïques sont également disponibles, telles que l'oxydation des amines primaires par le tétra-acétate de plomb ou le permanganate de potassium, la réduction des composés nitroso par AlLiH_4 , la tolérance de la quinone et de l'hydrazine, entre autres. Ces différentes voies de synthèse permettent d'obtenir une grande variété de colorants azoïques avec des propriétés spécifiques en termes de couleur, de stabilité et d'applications [31].

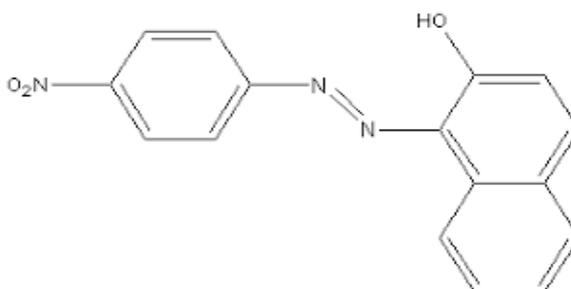


Figure I-1 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque [32]

I-3-2-2-Les colorants Anthraquinone :

Les colorants les plus utilisés après les colorants azoïques sont en effet les colorants anthraquinoniques, en raison de leurs bonnes performances de teinture et de leur accessibilité facile. Cependant, il est important de noter que les colorants anthraquinoniques sont plus toxiques pour les humains et les micro-organismes que les colorants azoïques [33].

Les colorants anthraquinoniques contiennent des groupes chromophores anthraquinone, qui comprennent un cycle benzénique avec deux groupes carbonyle de chaque côté. Ils possèdent à la fois une structure stable et complexe. La couleur du colorant peut être influencée par différents effets des substituants, tels que l'acceptation des électrons et les substituants donneurs d'électrons [34].

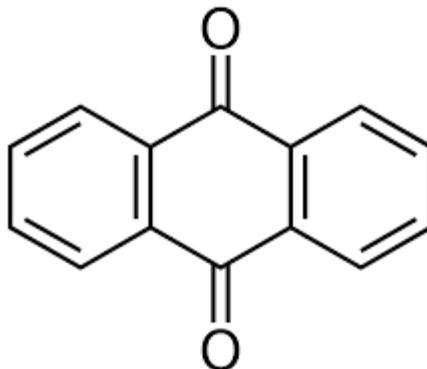


Figure I-2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [35]

I-3-2-3- Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent effectivement leur nom de l'indigo, un colorant naturel extrait principalement des plantes du genre *Indigofera*. Ces colorants dérivent structurellement de l'indigo et sont souvent utilisés comme additifs dans divers produits, y compris les produits pharmaceutiques et les diagnostics médicaux. Ils peuvent être utilisés pour colorer des comprimés, des gélules ou d'autres formes de médicaments [36].

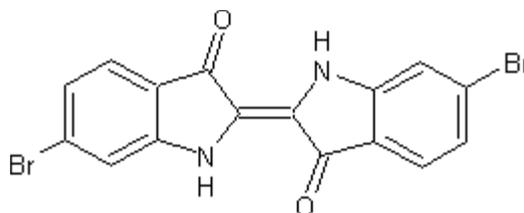


Figure I-3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [35]

I-3-2-4- Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont en effet des composés dérivés de la fluorescéine halogénée et sont caractérisés par leur fluorescence intense. Leur capacité à servir de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie. De plus, ces colorants sont utilisés dans divers domaines tels que la cosmétique, le textile et l'impression, où leur propriété de coloration est appréciée.

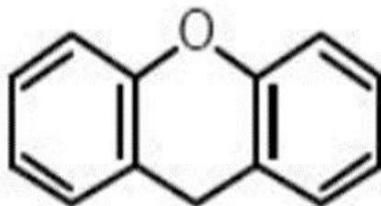


Figure I-4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène [37]

I-3-3-Classification tinctorial :

Le classement par domaine d'application, basé sur les auxochromes définissant différentes catégories tinctoriales, peut être particulièrement utile pour les teinturiers car il leur permet de choisir les colorants les plus adaptés à leurs besoins spécifiques, les principaux groupes de cette classification sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau I-2 : Classification tinctoriale des colorants [38, 39].

Colorants	Propriétés et caractéristiques générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> -Capable de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges de fibres -Une affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans l'application d'un mordant -Prix modéré, relativement faciles à appliquer, faible solidité au traitement de lavage. -Caractères anioniques.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> -Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinones et phtalocyanines. -Dernière classe de colorant apparue sur le marché. -Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone capable d'assurer une liaison chimique covalente forte avec les fibres. -Solubles dans l'eau
Colorant de cuve	<ul style="list-style-type: none"> -Insolubles dans l'eau -Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Colorant a mordant	<ul style="list-style-type: none"> -Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> -Solubles dans l'eau (car ils sont des sels amines organiques) -Faible résistance à la lumière -Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres.

Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates -Affinité élevée aux fibres textiles -Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie).
Dispersés	-Très peu solubles dans l'eau -Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. -Essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide

I-4-Applications des colorants :

Les colorants jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de l'aspect visuel des produits Commercialisés. Ils sont utilisés de manière très diversifiée dans de nombreux domaines. Voici quelques précisions sur ces applications [40] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur Bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.

I-5-Toxicité et les dangers environnementaux des colorants :

Les colorants provenant de différentes unités industrielles présentent un risque sérieux pour la santé humaine et l'environnement [41]. Les colorants synthétiques sont souvent non biodégradables et peuvent avoir des impacts négatifs sur l'écosystème, notamment dans les milieux aquatiques.

Leur utilisation excessive peut entraîner une pollution significative. Dans ce contexte, l'utilisation minimale de colorants synthétiques ou leur remplacement par des colorants naturels peut contribuer à réduire l'impact négatif sur l'environnement car ces derniers sont connus pour leur biodégradabilité et leur biocompatibilité, ce qui les rend plus écologiques dans de nombreux cas [42].

L'expansion de l'utilisation de colorants synthétiques a exercé une pression accrue sur l'environnement et a contribué à l'augmentation de la pollution. Certains colorants azoïques, une classe de colorants synthétiques les plus couramment utilisés dans diverses applications textiles et vestimentaires, peuvent être rejetés dans l'environnement sans traitement adéquat, ce qui peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine. L'une des préoccupations majeures liées aux colorants azoïques est leur capacité à se décomposer et à produire des amines aromatiques cancérigènes [43]. L'activation de ces colorants peut également altérer la structure de l'ADN humain, provoquant ainsi des lésions et augmentant le risque de cancer [44, 45].

I-6-Procédés de traitement des colorants :

En raison de l'industrialisation rapide et de l'expansion démographique, la contamination de l'eau par des ions métalliques et des colorants organiques a considérablement augmenté, au point d'attirer l'attention du monde entier [46]. La perte totale des colorants utilisés par les industries lors du processus de teinture, avec leur rejet ultérieur dans l'environnement, souligne l'importance de mettre en place des mesures pour minimiser ces impacts. Cela pourrait inclure l'utilisation de technologies plus efficaces pour réduire la quantité de colorant nécessaire, le développement de colorants plus durables et respectueux de l'environnement, ainsi que des pratiques de gestion des déchets plus efficaces pour limiter leur libération dans les écosystèmes aquatiques [47].

Il existe plusieurs méthodes pour éliminer les colorants et autres polluants des milieux industriels, tels que physico-chimiques, biologiques, chimiques et physiques [48, 49]. Ces méthodes comprennent l'adsorption [50], la précipitation par floculation [51], la séparation membranaire [52], redox [53], et électrolyse [54] mais les méthodes sont compliquées à utiliser, faibles en efficacité de décoloration et sous-produits faciles à produire.

La technologie physique de purification de l'eau utilise en effet des techniques telles que l'échange d'ions et la filtration membranaire. Dans l'échange d'ions, une liaison est créée entre une résine chargée et les ions présents dans la solution, permettant ainsi de les séparer et de purifier l'eau. Quant à la filtration membranaire, elle repose sur l'utilisation de membranes avec des pores de différentes tailles pour filtrer les contaminants de l'eau en fonction de leur taille [55, 56]. Les traitements chimiques et biologiques des eaux usées sont souvent basés sur des processus aérobies et anaérobies [57].

Les méthodes biologiques de dégradation des colorants reposent en effet sur l'utilisation d'enzymes produites par des organismes. Parmi ces enzymes, les azoréductases, les peroxydases et les phénols oxydases sont des candidats potentiels pour la biodégradation des colorants. Cependant, chacune de ces enzymes présente des limitations dans leur efficacité de dégradation. Leur efficacité peut être limitée par divers facteurs, y compris leur dépendance à des cofacteurs spécifiques et leur capacité à dégrader uniquement certains types de colorants [58].

I-7- Bleu de méthylène :

Le bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine [59], En tant que colorant organique représentatif [60], le MB est largement utilisé dans de nombreux domaines tels que la biologie, la chimie, la médecine, la coloration du papier et la teinturerie [61, 62].

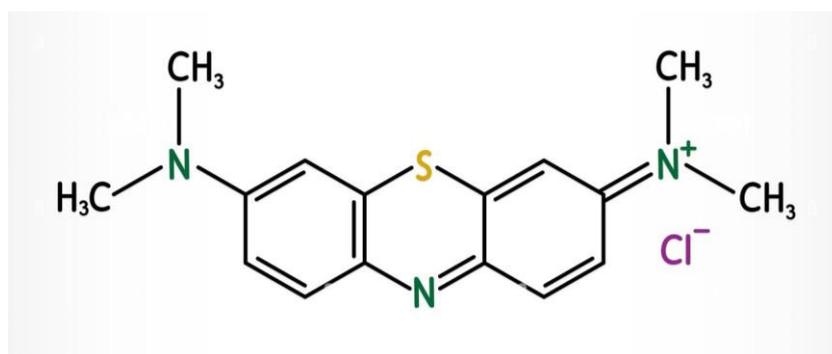


Figure I-5 : Structure chimique du BM

I-7-1-Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène :**Tableau I-3 :** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, basic bleu 9(C.I)
Famille	Colorant basic
Longueur d'onde maximale max (nm)	664
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau(g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pKa	3,8

I-7-2-Domaine d'utilisation du bleu de méthylène :

Le BM est largement utilisé dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants ; Quelques utilisations de BM :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Un antiseptique ayant de faibles actions bactéricides et fongiques [63].
- Il a également un effet anti-stress [64].
- Un antirhumatismal [65].
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [66].

I-7-3-Toxicité du bleu de méthylène :

Bien qu'il ne soit pas fortement toxique, le bleu de méthylène (MB) peut avoir des effets nocifs sur les êtres humains s'il est mal manipulé ou ingéré en grande quantité [67]. Les effets indésirables peuvent inclure des brûlures aux yeux, des troubles gastro-intestinaux tels que nausées, vomissements et diarrhée, ainsi que des symptômes plus graves comme la dyspnée (difficulté à respirer), la tachycardie (rythme cardiaque rapide), la cyanose (coloration bleutée de la peau), la méthémoglobinémie (augmentation de la concentration de méthémoglobine dans le sang), la jaunisse, le choc, les troubles mentaux, la tétraplégie Quadriplégie et même des convulsions dans certains cas graves [68, 69].

II-1-Introduction :

Les membranes revêtent une importance croissante dans de nombreuses applications de la technologie chimique. Elles sont utilisées pour la purification de l'eau et des liquides, la séparation de composés organiques et inorganiques, la récupération de substances précieuses, l'élimination de polluants, le traitement des eaux usées [70].

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui sont adoptées comme alternative écologique, Leur capacité à purifier, séparer et récupérer des substances tout en réduisant les déchets et l'utilisation de composés toxiques est un atout majeur [71]. De plus, la modularité et la capacité de fonctionner en continu font de ces technologies des solutions polyvalentes pour de nombreuses applications [72].

Les contacteurs membranaires représentent une innovation majeure dans les opérations unitaires impliquant des membranes. Ils permettent de créer une interface efficace pour le transfert de matière et/ou de réaction entre deux phases, en utilisant une matrice solide ou liquide à base de polymère ou de céramique, hydrophobe ou hydrophile selon les besoins du processus [73].

II-2-définition d'une membrane :

La membrane constitue l'élément-clef du procédé membranaire [74], elle est définie comme une couche mince ou une barrière semi-perméable. Ce qui signifie qu'elle permet le passage sélectif de certaines substances entre les deux phases impliquées dans le processus, à savoir l'alimentation et le perméat [75].

Le transfert sélectif au sein de la phase membranaire peut être induit par diverses forces, qu'elles soient d'origine chimique ou physique. Ces forces sont souvent associées à des variations de paramètres énergétiques intenses tels que la concentration, la pression, la température, ou même des interactions spécifiques entre la membrane et les molécules à séparer [76].

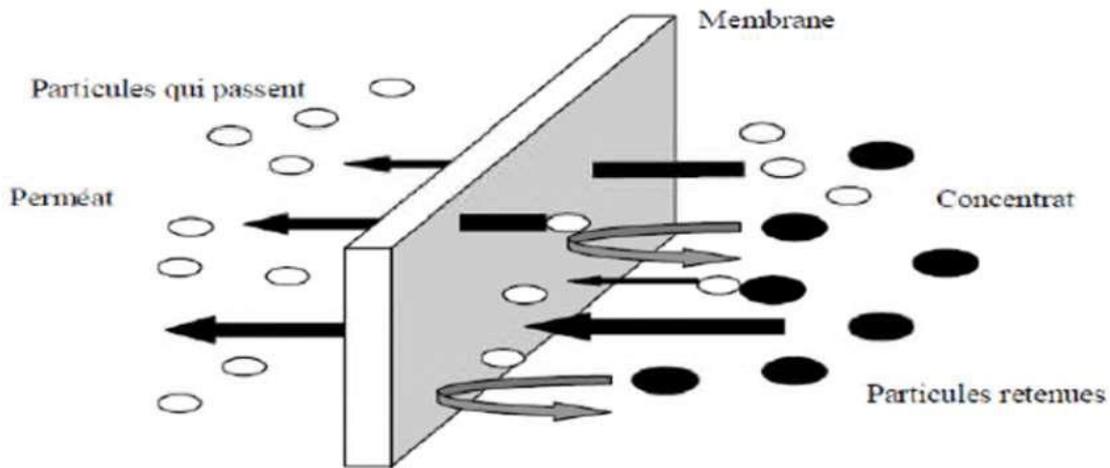


Figure II-1 : membrane sélective [77]

II-3-types de membranes :

II-3-1-membranes solides :

Il existe de nombreux types de membranes solides, dont certaines sont classées selon leur matériau et leur forme (liées à leur mode de fabrication) comme suit [78] :

II-3-1-1- Membrane organique :

Les membranes organiques ont été parmi les premières à être utilisées dans les applications de séparation par membrane, Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfone, polyamide, etc.). Bien qu'elles présentent des limitations en termes de résistance thermique et chimique par rapport aux membranes minérales, elles restent largement préférées en raison de leur accessibilité économique [79, 80].

II-3-1-2-Membrane inorganique (minérale) :

Ces membranes ont une structure composite et asymétrique, elles sont constituées de supports macroporeux à base d'oxyde d'alumine ou de carbone, sur lesquels sont déposées des nombres variables de couches d'oxyde minéral. La fonction de ces fines couches filtrantes est d'assurer la séparation des solutés à travers un rayon de pores approprié, tandis que les supports assurent la résistance mécanique. Grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique, ces membranes peuvent fonctionner dans des conditions plus sévères que les membranes organiques [81, 82].

II-3-1-3- Membranes échangeuses d'ions (MEI) :

Introduits en 1950, elles fonctionnent sur le principe de la répulsion des ions grâce à leur charge. La technologie d'électrodialyse, la dialyse et l'électrodéionisation utilisent cette technologie, et leurs principaux domaines d'application actuels sont le dessalement de l'eau de mer et le traitement des eaux usées [70]. Les membranes échangeuses d'ions peuvent améliorer la conductivité malgré une faible Capacité d'Échange d'Ions en établissant une séparation de phase bien connectée [83].

II-3-1-4-Membranes composites :

Apparues au début des années 1990, elles se caractérisent par une structure asymétrique avec une couche superficielle beaucoup plus fine que les membranes non composites traditionnelles et une superposition de plusieurs couches qui diffèrent par leurs propriétés chimiques ou leurs états physiques. Ces membranes peuvent être organiques, minérales ou organo-minérales [84, 85].

II-3-2-Membranes liquides :

Une membrane liquide est principalement composée d'une phase organique qui agit comme une barrière sélective entre deux phases adjacentes, l'une étant la phase aqueuse contaminée (source) et l'autre la phase réceptrice, La phase organique (membrane) constituée d'un extractant, d'un diluant et d'un tensioactif [86]. Cependant, La technologie des films liquides y est largement utilisée dans différents domaines ; Produits pharmaceutiques, biotechnologies, textiles, papier, tannerie et Cuir, galvanoplastie et traitement des eaux usées [87].

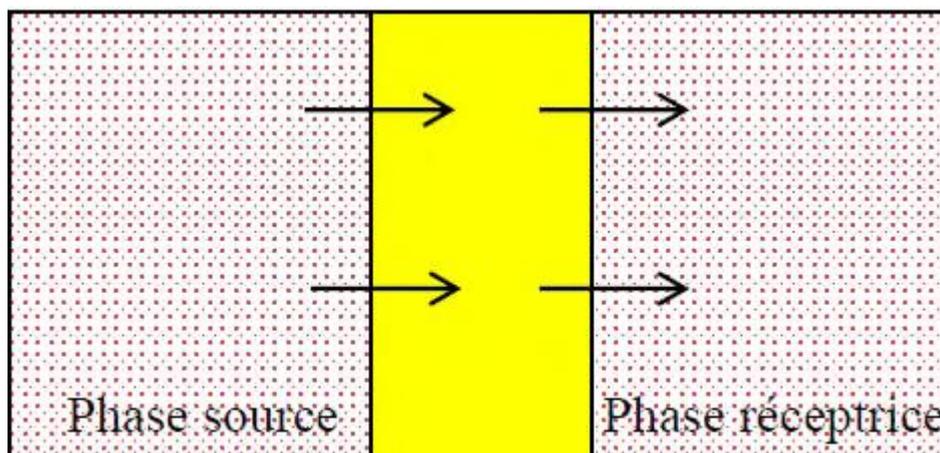


Figure II-2 : Membrane liquide [88].

Selon la configuration du module, les membranes liquides sont généralement divisées en trois types [89] :

II-3-2-1- Membranes liquides supportés (MLS) :

Une membrane liquide supportée est un système composé d'un support polymère microporeux inerte imprégnés d'un solvant organique non miscible à l'eau et des ligands hydrophobes appropriés. Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes ont été réalisés avec ce type de membrane, notamment l'extraction des ions métalliques et de métaux précieux [90, 91].

II-3-2-2-Membranes liquides volumiques (MLV) :

Ce type de membrane liquide est constitué d'une solution organique en contact avec deux solutions aqueuses. Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est supérieur au volume des phases d'alimentation et de réception, ce qui signifie qu'une grande quantité d'agent porteur est utilisée [92].

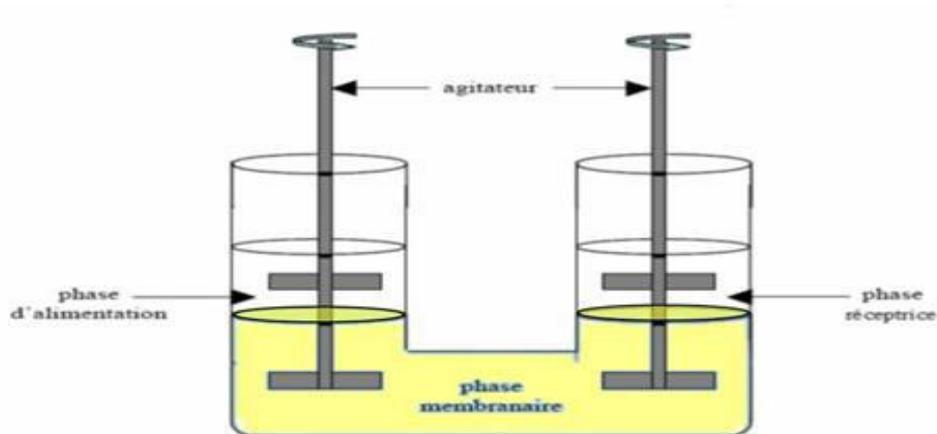


Figure II-3 : Membrane liquide volumique [93]

II-3-2-3- Membrane liquide émulsionnée (MLE) :

La technique de membrane liquide en émulsion (MLE) est considérée comme une méthode efficace pour séparer et récupérer les contaminants organiques et inorganiques qui pourraient autrement être rejetés dans l'environnement [94].

Dans ce système membranaire, on peut distinguer trois phases principales : une phase externe, une phase membranaire et une phase interne. En général, les phases internes et externes sont miscibles, cependant, la phase membranaire ne doit pas être miscible avec les phases interne et externe. Cette technique utilise des diluants organiques, des supports et des tensio-actifs [95].

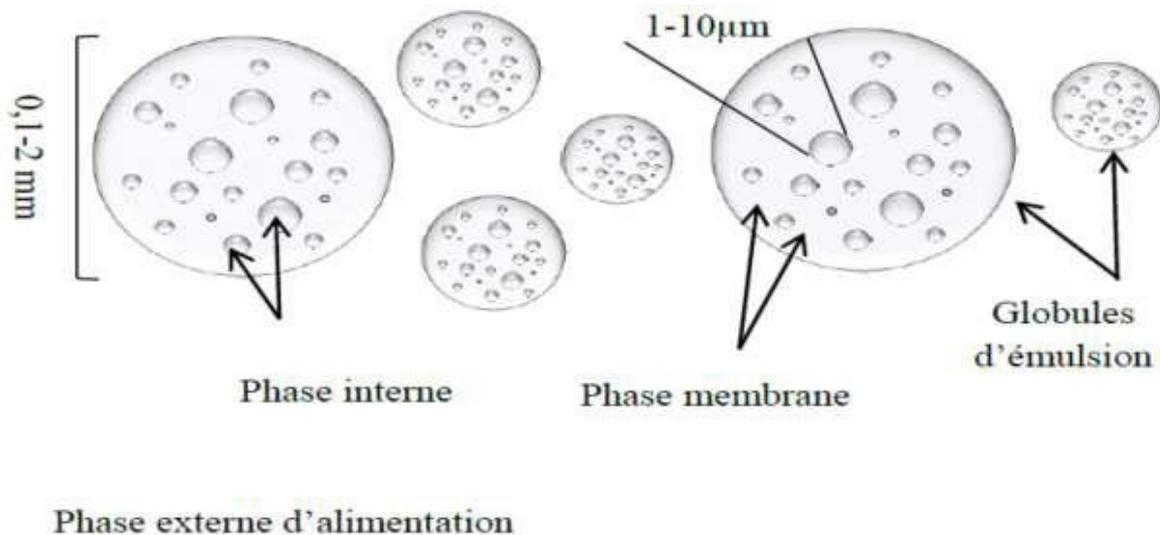


Figure II-4 : Membrane liquide émulsionnée [96]

II-4-Structures des membranes :

II-4-1-Membrane poreuse :

Ces membranes sont structurellement similaires aux filtres traditionnels (leurs tailles de pores varient de $0,01$ à 1 micron). La séparation des solutés par les membranes poreuses est principalement une fonction de taille moléculaire et de la distribution de la taille des pores [97]. En général, seules les molécules de taille très différente peuvent être séparées par des membranes poreuses, comme en microfiltration ou en ultrafiltration.

II-4-2-Membrane dense :

Elles sont constituées d'un film à travers lequel le soluté est transporté par diffusion grâce à une différence de pression, de concentration ou de potentiel électrique. Ainsi, une membrane dense permet de séparer des composés de taille voisine si leur solubilité diffère [98].

II-5- Caractéristiques et performances des membranes :

La performance d'une membrane est un facteur clé pour prédire sa fiabilité. La conception d'une membrane dépend de ses caractéristiques morphologiques et moléculaires pour des applications spécifiques [99]. Les membranes sont essentiellement caractérisées par leur sélectivité, leur perméabilité, leurs tailles des pores ainsi que leur durée de vie.

II-5-1-Selectivité :

La sélectivité d'une membrane est déterminée par sa structure physique et chimique, ce qui lui permet de laisser passer certains composés tout en retenant d'autres [100].

II-5-2-Perméabilité :

La perméabilité est en effet un critère important pour évaluer les performances d'une membrane. Dans le contexte de la filtration membranaire, elle est définie comme le débit volumique de liquide qui passe à travers une unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire [101].

II-5-3-Durée de vie :

Chaque membrane a une durée de vie opérationnelle, au-delà de laquelle, la membrane ne sera pas performante autrement dit leurs performances peut commencer à décliner (chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, usures...) [102].

II-5-4-Taille des pores :

La taille des pores varie de quelques microns en micro-filtration à un nanomètre en nano-filtration, La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme [103]. Étant donné que la taille des pores des membranes d'UF est moins élevée que celles des membranes MF et plus élevée que celles des membranes NF [104].

II-6-Procédés membranaires :

II-6-1-Microfiltration (MF) :

La microfiltration tangentielle peut être définie comme un processus de séparation solide-liquide utilisant des membranes avec des diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Ainsi, le procédé permet la rétention de particules en suspension, de bactéries, de colloïdes indirects et de certains ions après immobilisation sur des particules plus grosses obtenues par complexation, précipitation ou floculation [105].

II-6-2- Ultrafiltration (UF) :

Il s'agit d'une méthode de séparation membranaire qui ne diffère de la microfiltration ou de la nanofiltration que par la taille que peuvent traverser les particules en suspension ou en solution. Pour l'ultrafiltration, cette taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres (nm) ; cette taille est trop petite pour les bactéries, les levures et la plupart des virus. Dans les applications pratiques, l'ultrafiltration est principalement utilisée pour séparer les substances dissoutes, tandis que la microfiltration est principalement utilisée pour séparer les particules en suspension [106].

II-6-3-Nanofiltration (NF) :

La nanofiltration se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La membrane est poreuse et peut séparer des composants de la solution dont la taille est proche du nanomètre. [107]. Le procédé est principalement utilisé dans les chaînes de traitement d'eau potable ou de traitement des eaux usées. Jusqu'à présent, elle a rarement été utilisée pour produire de l'eau ultrapure [108].

II-7-Avantages des procédés membranaires :

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. Les séparations par membrane présentent des avantages par rapport aux procédés classiques [109, 110] : le coût d'investissement est réduit, elles génèrent moins d'encombrements, leur consommation d'énergie est faible, elle consomme jusqu'à un dixième de l'énergie actuellement utilisée pour la distillation classique [111] et les coûts d'installation sont réduits grâce à une conception modulaire et à un fonctionnement simplifié [112, 113].

II-8-Définition des contacteurs membranaires :

D'une manière générale, le terme "contacteur membranaire" est employé pour identifier des systèmes membranaires utilisés pour maintenir deux phases en contact. Contrairement à l'idée traditionnelle voulant que les membranes réalisent la séparation grâce à leur sélectivité. Les contacteurs membranaires n'assurent pas la sélectivité d'une espèce particulière par rapport à une autre, mais agissent simplement comme barrière entre les phases impliquées, en permettant leur contact selon une aire interfaciale bien définie [114, 115, 116].

II-9-Géométrie des modules :

Pour l'utilisation de géométrie modulaire dans un domaine industriel ou de laboratoire, les membranes doivent être fixées dans des supports appelés modules. Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibres creuses.

Au fil du temps, divers types de modules ont été développés en termes de performances selon leur coût, leur facilité de nettoyage et leur capacité à travailler dans les conditions du processus (température, viscosité, pression, débit, pH, corrosion et résistance aux traitements de nettoyage). Les quatre types de modules sont les suivants [117] :

- module à membrane plane.
- module à fibre creuse.
- module à membrane tubulaire.
- module à membrane spiralée.

II-9-1-Module plan :

Cette configuration dérivée des filtres pressés et constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles et de plaques supports. Le fluide à traiter circule entre les membranes situées entre deux plaques adjacentes. Ces plaques fournissent un soutien mécanique à la membrane et permettent le drainage du perméat [118, 119]. Ces modules sont largement utilisés dans les essais de filtration et peuvent être utilisés pour la microfiltration, l'ultrafiltration et l'élimination des colorants solubles des solutions aqueuses [120, 121].

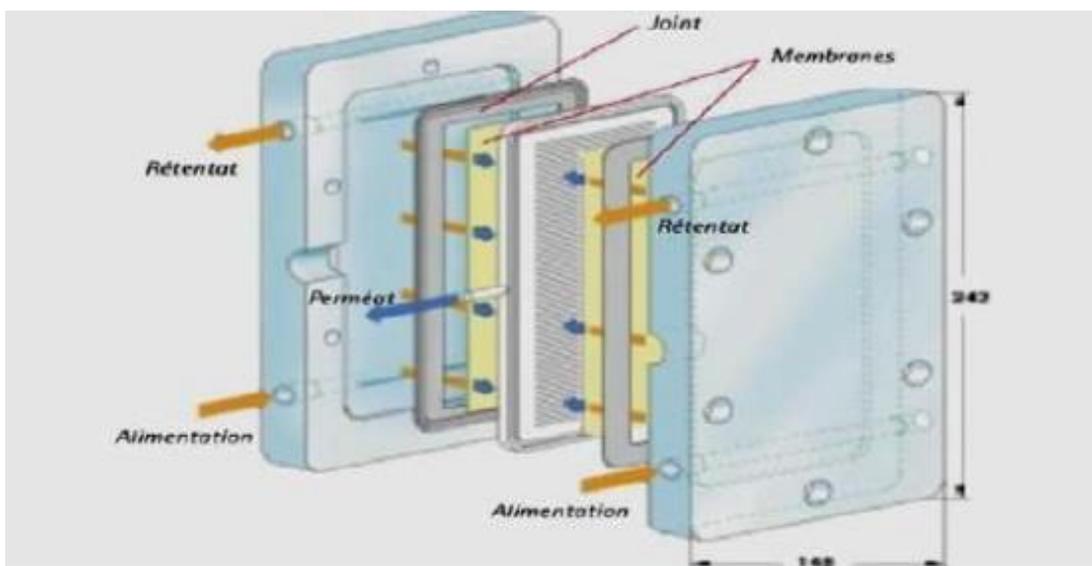


Figure II-5 : module plan Schéma d'un montage de type filtre-pressé [122]

II-2-2-Module spiralé :

Les modules spiralés sont constitués de membranes planes enroulées successivement sur un tube perforé destiné à collecter le perméat. Cet arrangement est très compact et convient pour les traitements à haute pression. Les membranes utilisées sont uniquement des membranes organiques qui sont suffisamment flexibles pour pouvoir être enroulées. L'alimentation se fait sur le côté du module au niveau de l'espaceur d'alimentation. Le perméat est collecté dans l'espaceur perméat et ressort par le tube de collecte central. Le retentât traverse le module par les espaceurs d'alimentation et ressort de l'autre côté du module [123].

En effet, Ces modules sont largement utilisés dans les procédés de traitement des Eaux usées et des eaux potables. On les rencontre également dans les industries pharmaceutiques et biotechnologiques [124], Le principal inconvénient des modules spiralés est qu'ils sont beaucoup plus sensibles au colmatage [125]. De plus, le nettoyage et la désinfection sont peu aisés et le débit d'opération est limité.

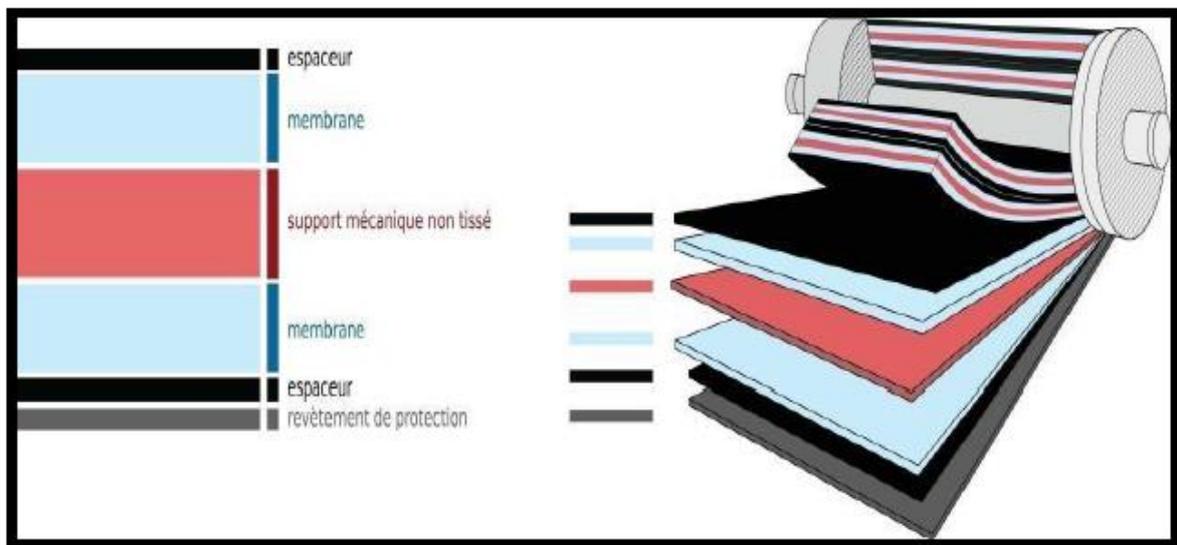


Figure II-6 : Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé [126]

II-9-3-Module tubulaire :

Les modules tubulaires contiennent plusieurs tubes qui peuvent être connectés en série ou en parallèle. L'eau à traiter circule à l'intérieur du tube, et le perméat est récupérée à l'extérieur du tube. Ces tubes forment des canaux d'écoulement tangentiel. C'est le seul module qui peut être nettoyé mécaniquement en grattant la paroi du tube avec un système de billes en mousse [127]. L'écoulement à l'intérieur des tubes est turbulent.

Dans les techniques tubulaires, la membrane est enroulée sur elle-même et déposée ou formée directement à l'intérieur d'un tube support poreux d'un diamètre de 7 à 40 mm. Il s'agit d'une configuration moins compacte, mais qui présente un taux de cycle élevé et est facile à nettoyer. Les modules en céramique sont rétro lavables [128].

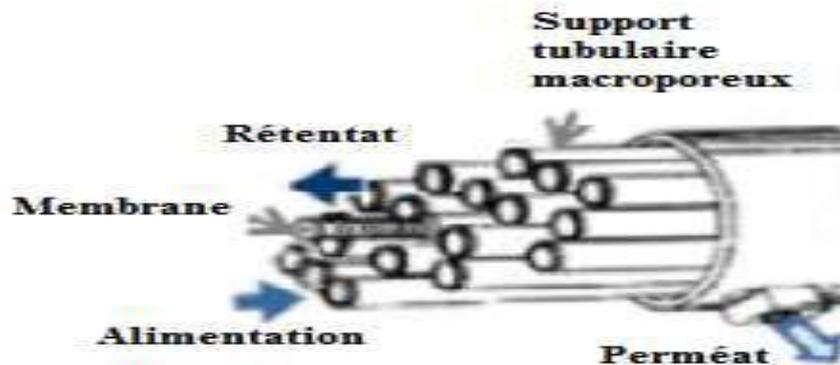


Figure II-7 : Module tubulaire [129]

II-9-4-Module fibre creuse :

Ils contiennent des milliers de fibres d'environ 1 mm de diamètre. Le faisceau ainsi obtenu est collé aux extrémités pour assurer une étanchéité entre le compartiment (perméat) et la source d'alimentation. L'alimentation peut avoir lieu à l'intérieur de la fibre creuse (interne-externe) ou externe (externe-interne), selon que la peau active se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse [130, 131].

II-10 -Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires :

Tableau II-1 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [132].

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	<ul style="list-style-type: none"> • Compacité, Faible coût d'investissement, • Prétraitement nécessaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage in si tu très difficile
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> • Très peu d'exigences de prétraitement, • Nettoyage in situ facilité 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation énergétique élevée • Compacité limitée
Fibre creuse	<ul style="list-style-type: none"> • Compacité élevée • Faible consommation énergétique. •offrent des surfaces spécifiques élevées 	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitement nécessaire en mode interne/externe, • Faible coût d'investissement • colmatage des pores

II-11- Contacteurs membranaires Gaz/Liquide :

Les contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses (HFMC) sont en effet une technologie très étudiée et prometteuse pour la séparation membranaire en phase gaz. Leur conception hybride, combinant une grande surface de contact avec une absorption efficace, en fait des outils puissants pour les transferts de masse gaz/liquide optimisés.

Dans un contacteur membranaire gaz-liquide, la membrane agit comme une barrière physique entre la phase gazeuse et la phase liquide, permettant ainsi un contrôle indépendant des fluides. Par ailleurs, une séparation de gaz peut avoir lieu car un (ou plusieurs) composé(s) de la phase gazeuse sont susceptibles de passer d'un fluide à l'autre sous l'effet d'un gradient de pression partielle à travers une aire interfaciale bien précise.

Les membranes polymères microporeuses, avec leurs pores remplis de gaz, sont fréquemment utilisées pour des taux de transfert de matière élevés. Cependant, il est crucial de maintenir des pressions précises pour assurer la stabilité de l'interface gaz/liquide à l'entrée des pores du côté liquide. Cela garantit un fonctionnement optimal du contacteur en facilitant le transfert de gaz à travers la membrane [133].

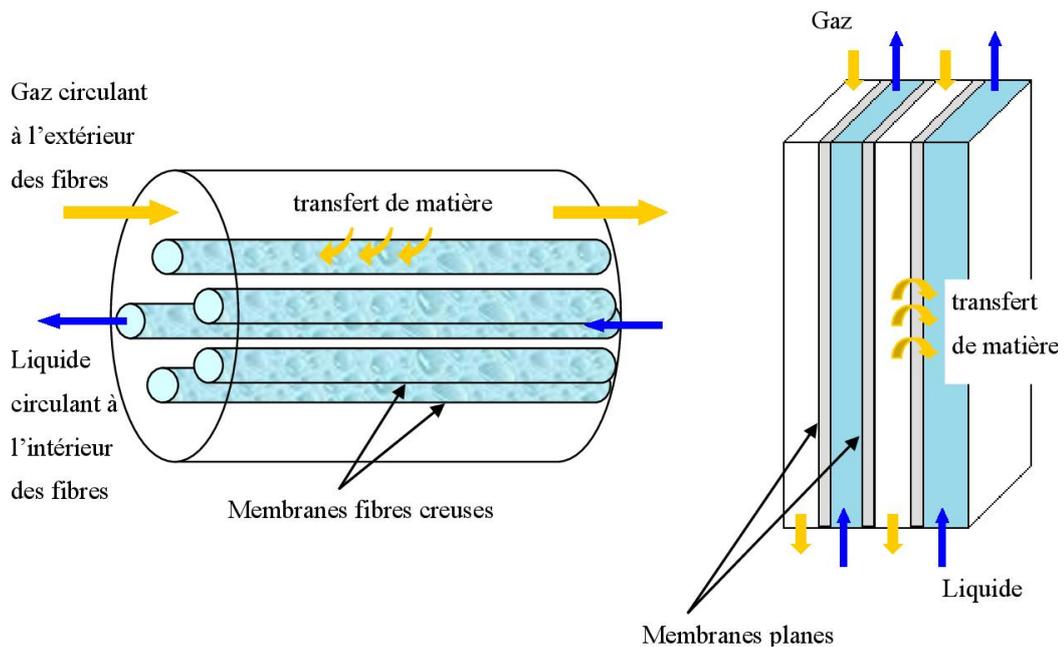


Figure II-8 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire à fibre creuse.

II-12-Contacteur membranaire liquide-liquide :

Parmi les techniques de séparation à base de membrane, l'extraction par solvant utilisant des contacteurs membranaires fibres creuses. Dans cette technique, les solutions aqueuse et organique non miscibles s'écoulent de manière continue, séparée par une membrane qui agit comme une barrière passive et comme un moyen de mettre en contact les deux phases non miscibles sans dispersion. L'interface de phase est immobilisée à la surface des pores de la membrane, là où le volume poreux est occupé par l'une des deux phases en contact, puisqu'il permet aux phases d'entrer en contact direct, le contacteur membranaire fonctionne comme un dispositif de transfert de masse à contact continu. Une différence de pression est appliquée du côté de la phase non mouillante afin d'éviter la dispersion d'une phase dans une autre [134].

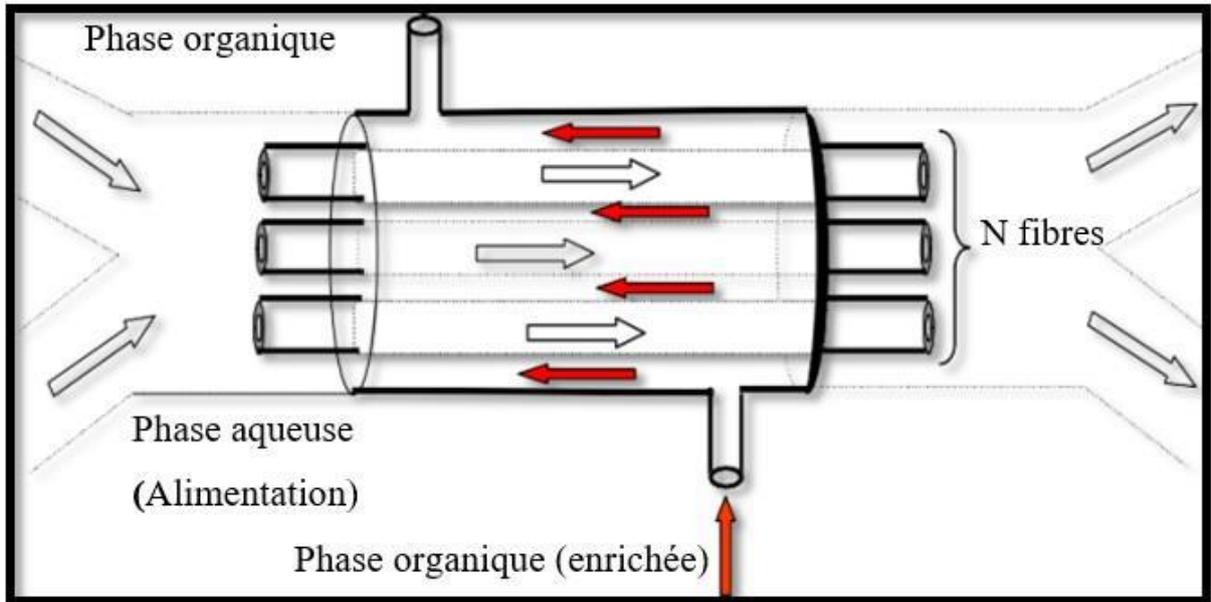


Figure II-9 : Représentation du Principe de l'extraction liquide-liquide en fibres creuses.

III-1-Introduction :

Dans les différentes recherches, les tests sont obligatoires. Or, ces tests sont souvent réalisés sans méthodologie et les résultats obtenus sont souvent mal exploités.

La méthode des plans d'expériences permet de mieux organiser les tests qui accompagnent les résultats expérimentaux, et ces tests seront applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries.

Les plans d'expériences permettent d'optimiser l'organisation des essais afin d'obtenir le plus d'informations possible avec le minimum d'expériences. Cela permet également d'obtenir la plus grande précision possible dans la modélisation des résultats [135, 136].

III-2-Définition des plan d'expérience :

La méthode des plans d'expérience se révèle comme un outil puissant pour comprendre les systèmes et les processus [137]. Les plans d'expériences sont des méthodes statistiques consistent à sélectionner et structurer les essais de manière efficace pour comprendre comment les paramètres influencent la réponse du produit. Ils peuvent être très utiles pour optimiser les processus industriels tout en minimisant les coûts associés aux expérimentations [138]. Cette méthode permet Une recherche expérimentale planifiée à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe Entre une grandeur d'intérêt et des variables qui peuvent modifier la valeur finale de la Grandeur recherchée. C'est une approche systématique pour étudier la relation entre une variable d'intérêt (la réponse) et les variables qui peuvent influencer sur cette réponse (les facteurs). En contrôlant les facteurs et en observant comment la réponse varie en fonction d'eux [139].

III-3-Terminologie :

La méthodologie des plans d'expériences utilise une terminologie précise qui est la suivante [140] :

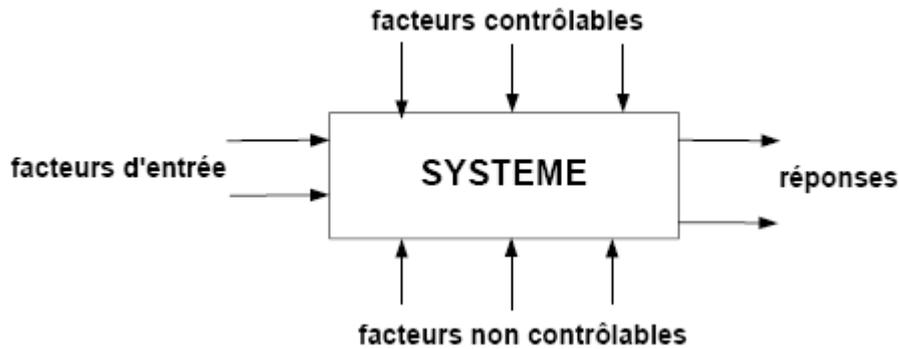


Figure III-1 : schéma de plan d'expériences [141]

• **La réponse** : On qualifie de réponse la grandeur mesurée à chaque essai. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [142].

• **Les facteurs** : sont des grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées Influencer sur les variations de la réponse. En général, un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que souvent notée par +1) [143].

• **Domaine d'étude** : ce domaine est défini par les niveaux hauts (+1) et bas (-1) de Tous les facteurs, l'ensemble des valeurs que peut prendre un facteur entre les deux Niveaux s'appelle domaine expérimental

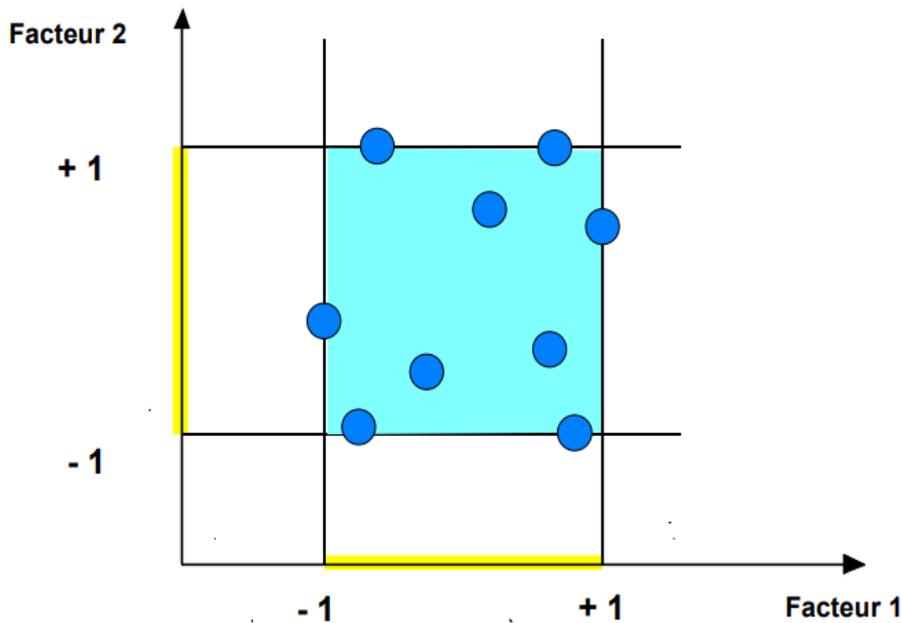


Figure III-2 : la disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude [144]

. **Matrice d'expériences** : est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle comprend N lignes correspondant à N expériences à réaliser et K colonnes correspondant à K facteurs à faire varier, ces derniers étant exprimés en valeurs codées (-1, 0, +1). La figure 3 montre les matrices d'expériences pour deux plans factoriels complets [145].

Exp	x_1	x_2
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Exp	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Figure III-3 : Matrices d'expériences pour les plans factoriels complets

- **Plan d'expérimentation** : correspond à la traduction de la matrice d'expériences en variables réelles.

III-4-Présentation des plans d'expériences :

III-4-1- Variables naturelles (réelles) ou facteurs :

Ces facteurs étudiés sont notés Z_j ($j = 1$ à k , k le nombre de facteurs). Lorsque la variable naturelle Z_j prend deux niveaux dans une expérimentation, on convient de désigner par Z_j (min) son niveau inférieur et par Z_j (max) son niveau supérieur [146].

III-4-2-Variables codées :

Le traitement des données, issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables centrées, réduites et sans dimension, désignées par « variables codées », à la place des « Variables réelles ». Pour cela, on associe à chaque variable réelle Z_j une variable codée x_i , qui prend le niveau (-1) pour le niveau Z_j (min) et le niveau $(+1)$ pour le niveau Z_j (max) [146].

III-4-3- Formules de codage :

Nous utilisons généralement des variables centrées réduites pour décrire le modèle postulé.

La formule qui permet le passage d'un système de coordonnées réelles Z_1, Z_2, Z_3 au nouveau système X_1, X_2, X_3 de variables sans dimension s'écrit [147] :

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^o}{\Delta Z_j} \quad J = 1, 2, 3, \dots, K \quad (\text{III-1})$$

On a pour tout facteur Z_j :

$$Z_j^o = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2\alpha} \quad (\text{III-2})$$

Z_j^0 est la coordonnée du point central de l'intervalle $[-1, +1]$ exprimé en unité courante de mesure.

ΔZ_j Est l'intervalle de variation suivant l'axe de Z .

II-5-Les Différents classes de plan :

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences : les plans de mélange, les plans de criblage et les plans de modélisation (surfaces de réponse).

III-5-1-Plans de criblage (PC) :

Le criblage est un procédé de sélection qui identifie les facteurs influents à partir d'un ensemble initial de facteurs. Ce procédé compare les variations de la réponse suscitées par deux sources [147] :

- Les variations du facteur étudié.
- Les variations de grandeurs considérées comme n'ayant pas d'effets sur la réponse

III-5-2-Plans de mélange (PM) :

En général un plan d'expérience pour mélanges est un type particulier de plan dont les facteurs expliquant certaines propriétés du mélange sont les ingrédients qui le composent. On suppose que la réponse à modéliser dépend uniquement des proportions des composants [148].

III-5-3-plans pour surfaces de réponse (MSR) :

L'optimisation des processus vise à trouver un ensemble de conditions de fonctionnement pour les variables du processus qui aboutissent à des performances optimales du processus.

La méthodologie de surface de réponse (MSR) [149] est un ensemble de stratégies expérimentales issues de méthodes mathématiques et statistiques qui permettent à l'expérimentateur de choisir la meilleure combinaison de niveaux de paramètres pour le processus d'optimisation. L'objectif d'une telle méthodologie est de : –déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour un système ou un processus, –déterminer une région de l'espace des facteurs dans laquelle des caractéristiques de fonctionnement (les

réponses) sont satisfaites, – modéliser et analyser un processus pour lequel la réponse est influence par plusieurs variables, –établir un rapport (équation de la surface de réponse) entre la réponse et les variables indépendantes qui est dans la plupart des cas inconnu. Cette technique, issue des techniques de plans d'expériences, vise à d'déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis à vis des facteurs d'influence significative d'un certain processus ou système.

III-5-4- Les plans factoriels complets à deux niveaux (PFC) :

Les plans d'expériences factoriels permettent de traiter un nombre quelconque de facteurs à 2 niveaux (facteur quantitatif) ou 2 modalités (facteur qualitatif). Ils sont formés des 2^k combinaisons possibles des niveaux minimum Z_{\min} et niveau maximum Z_{\max} des k facteurs [150].

Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes, pour un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 , les points expérimentaux sont représentés aux sommets d'un cube comme représenté sur la Figure III-4 [152].

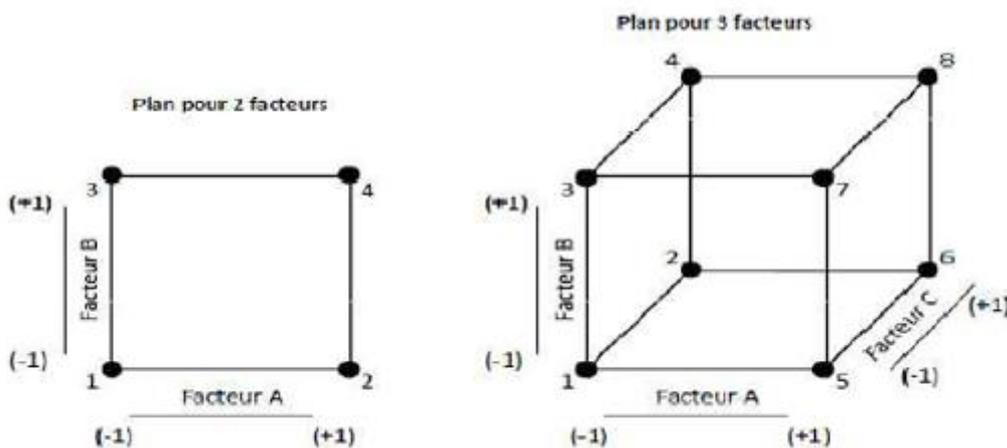


Figure III-4 : Plans factoriels complets 2^2 et 2^3

III-5-5-les plans fractionnaires à deux niveaux (PFF) :

Les plans factoriels fractionnaires sont une autre conception qui évalue l'effet de certains facteurs dans des analyses minimales et relativement avantageuse par rapport aux plans factoriels complets car ils nécessitent un grand nombre d'exécutions [152, 153].

Le but des plans fractionnaires consiste à réduire le nombre d'expériences à réaliser par rapport au nombre maximum donné par le plan complet [154].

III-5-6-Les plans composites centrés (PCC) :

Le plan composite centré est une conception de second ordre composée de plans factoriels fractionnaires avec un plan en étoile supplémentaire (Point expérimental à une distance $\pm\alpha$ de son centre) et à au moins un point au centre de la région expérimentale sous étude [155]. Ce plan nécessite moins d'expériences, offrant ainsi une meilleure alternative au plan factoriel complet [156]. Aussi, il permet la constante, les termes linéaires, les interactions entre les variables et les termes quadratiques à estimer [157].

Par conséquent, le total des essais expérimentaux (N) du plan composite centré est donné par : $N = 2k + 2k + Co$, où k et Co sont le nombre de variables et le nombre de points centraux, respectivement. Chacune de ces trois parties doit être précisée lors de la construction d'un plan composite centré [158], et tous les facteurs sont étudiés en cinq niveaux ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) [159].

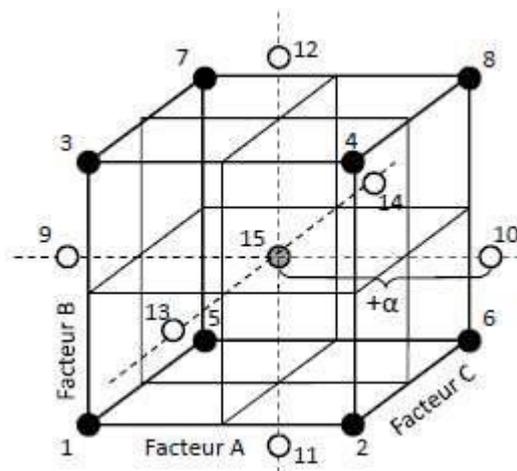


Figure III-5 : Plan composite centré pour 3 facteurs [160]

III-5-7- Les plans de Box-Behnken (BB) :

Seuls trois niveaux sont nécessaires pour exécuter une expérience. Il s'agit d'un plan spécial à 3 niveaux car il ne contient aucun point aux sommets de la zone expérimentale. Cela peut être avantageux lorsque les points situés aux coins du cube représentent des combinaisons de niveaux trop coûteuses ou impossibles à tester en raison de limitations de procédure [161, 162].

Le plan de BB connaît de nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques. Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie etc...) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique [163].

III-5-8- Plan Rechtschaffner (PR) :

Les plans de Rechtschaffner sont des plans factoriels fractionnaires simplifiés qui permettent de déterminer les effets des facteurs et les interactions d'ordre deux uniquement. Mis à part les interactions d'ordre un et deux, toutes les autres sont supposées nulles avant même l'expérimentation.

Il suffit de choisir un plan fractionnaire de résolution trois pour obtenir un plan de Rechtschaffner. Mais l'idée de ne déterminer que les effets principaux et les interactions d'ordre deux a été étendue par Rechtschaffner aux plans du second degré et aux facteurs prenant trois niveaux. Ces plans spéciaux sont indiqués dans des tables auxquelles il conviendra de se référer en cas de besoin [164].

III-6-Objectifs et avantages des plans d'expériences :

Les progrès des sciences et de la technologie sont étroitement liés aux réponses que l'homme a pu apporter aux interrogations que lui pose régulièrement la nature. Ces réponses résultent le plus souvent d'une analyse des observations expérimentales obtenus par une

approche méthodologique rigoureuse. Cependant, sans expérimentation physique ou numérique il n'Ya pas de solution.

L'expérimentation est donc un des moyens privilégiés pour acquérir ou améliorer les connaissances mais, elle doit être optimisée car l'objectif est d'obtenir les informations les plus fiables possibles en un minimum d'essais [165], diminuer le nombre d'essais ou de calculs, connaître les effets des paramètres, déduire les paramètres influents, évaluer les interactions entre paramètres, avoir une meilleure précision sur les résultats, établir une modélisation mathématique de la réponse [166, 167].

III-7- Application des plans d'expériences :

Depuis une décennie, la conception expérimentale a joué un rôle majeur dans l'application de la chimie analytique en raison de ses avantages par rapport à l'optimisation classique à variable unique, car elle génère une grande quantité d'informations à partir d'un nombre minimum d'exécutions expérimentales et la possibilité d'évaluer l'effet d'interaction entre les variables sur la réponse [168]. Dans l'optimisation expérimentale, le plan expérimental doit être sélectionné pour correspondre à une fonction mathématique adéquate. La qualité et la précision des modèles ajustés doivent être évaluées afin de refléter avec précision les résultats obtenus à partir des expériences.

III-8-Notions d'interactions :

Il y a interaction entre deux facteurs « A » et « B » si l'effet de « A » sur la réponse dépend du niveau de « B » ou inversement (**Figure III-6**)

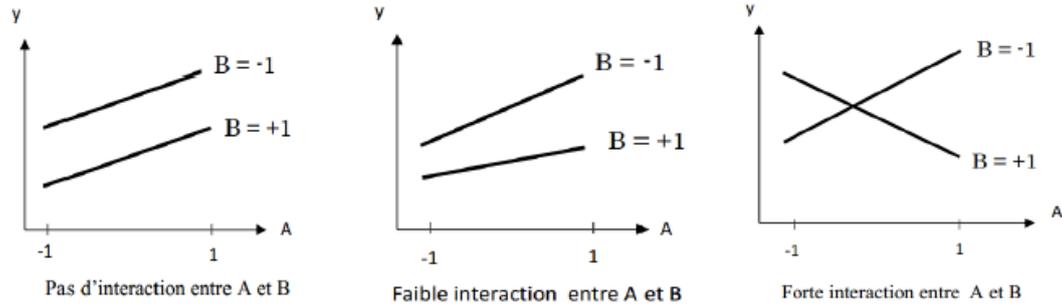


Figure III-6 : Courbes d'interactions [169]

III-9-Validation du modèle (test de FICHER) :

A- Recherche de biais :

La variance résiduelle estimée par :

$$srés^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \tag{III-1}$$

Avec :

N-1 : nombre de degrés de liberté

L : est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression

\hat{Y}_i : résultat calculé à partir du modèle.

Y_i : résultat expérimentaux est comparée à la variance de reproductibilité.

Le modèle est considéré sans biais si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$F = \frac{srés^2}{srep^2} < F(0.95, N-1, m-1) \tag{III-2}$$

B- Validation de l'équation de régression :

Le test de validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{(l-1)}}{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{(N-l)}} \quad (\text{III-3})$$

Où \bar{y} est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \hat{y}_i \quad (\text{III-4})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$ C'est la somme des carrés des écarts résiduels.

$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ C'est la somme des carrés dus à la régression.

La somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression donne la somme des carrés des écarts totaux.

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{III-5})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$: La somme des carrés des écarts totaux.

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

III-9-1-Coefficient de détermination :

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de

corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon $f = N-1$. La formule de correction est :

$$\overline{R^2} = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad (\text{III-6})$$

III-9-2- Analyse des résidus :

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées.

IV-1-Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, les différents dispositifs expérimentaux, ainsi que la méthode d'analyse et la procédure expérimentale utilisées au cours de ce travail sur l'extraction liquide-liquide du bleu de méthylène par un contacteur membranaire fibre creuse spiralé. Différents paramètres ont été étudiés tels que la concentration du bleu de méthylène [BM], le débit et le pH de la phase aqueuse.

IV-2- Présentation des produits chimiques, matériels et appareillage :**Tableau IV-1** : propriétés des produits chimiques utilisés

Produits	Propriétés	Unité de fabrication	Pays
L'acide Chlorhydrique	Formule chimique : HCl Masse molaire : 36,46094 g/mol Point de fusion : -30 °C Pureté : 37 % Point d'ébullition : 48 °C Densité : 1,19	Biochem	France
Hydroxyde de Sodium	Formule chimique : NaOH Masse molaire : 40g/mol Point de fusion : 323°C Pureté : 99% Point d'ébullition : 1388°C Densité : 2,13	CLCM Labs	France
Acide sulfurique	Formule chimique : H ₂ SO ₄ Masse molaire : 98,079 g/mol Pureté : 99,99% Densité : 1,83	Biochem	France
Bleu de méthylène	Formule chimique : C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S Masse molaire : 319,85 g/mol Densité : 1,756 Point de fusion : 180 °C	Biochem	France
Hexane	Formule chimique : C ₆ H ₁₄ Masse volumique : 661 kg/m ³ Point d'ébullition : 68,7 °C Masse molaire : 86,17848g/mol	Biochem	France
D2EHPA	Formule chimique : (C ₈ H ₁₇ O) ₂ PO ₂ H	SIGMA-ALDRICH	USA

	Densité : 0,965g/ml Pureté :97% PKa :3,4 Masse molaire :322,43g/mol		
Acide oxalique	Formule chimique : C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O Masse molaire : 126,04g/mol Pureté :99,5% Densité : 1,9g/cm ³ pKa : 4,28	Biochem	USA

IV-3-Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène fournit par Biochem est un composé organique le plus important des colorants basiques (de son vrai nom le méthythionium chlorure) Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines il est utilisé dans de nombreux domaine tels que la chimie, la biologie et la médecine.

Sa formule brute : C₁₆H₁₈ClN₃S

IV-4-D2EHPA :

Le (di-2-éthylhexyl phosphorique acide) fournit par SIGMA ALDRICH, également connu sous le nom de D2EHPA, est un agent d'extraction liquide-ionique largement utilisé dans les processus de séparation chimique, en particulier dans l'extraction par solvant, sa formule chimique est C₁₆H₃₅O₄P.

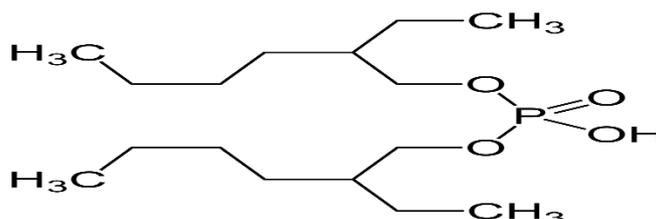


Figure IV-1 : structure chimique du D2EHPA

IV-5-Discription du contacteur membranaire fibre creuse :

Dans notre étude, un contacteur membranaire fibre creuse a été utilisé pour l'extraction liquide-liquide du bleu de méthylène (MB). Le module a une géométrie cylindrique d'un volume de 673 cm³ et est constitué de membranes fibres creuses à base de polysulfone enroulées autour du module pour obtenir une forme en spirale. Les tableaux 2 et 3 ci-dessous résument les conditions et les propriétés des membranes fibres creuses.

Tableau IV-2 : Conditions des membranes fibres creuses préparés

Fibres	Polymères	Solvants	Additifs	Fluide de forage
1	PSF 20%	DMA	PVP K-17 15%	ETOH 30%
2	PSF 20%	DMA	PVP K-17 15%	DMA 30%
3	PSF 25%	DMA	PVP K-17 10%	DMA 30%
4	PSF 25%	DMA	PVP K-17 15%	DMA 30%
5	PSF 25%	DMA	PVP K-17 10%	ETOH 30%

Tableau IV- 3 : Propriétés des membranes fibres creuses

Fibres	Diamètre externe (mm)	Diamètre interne (mm)	Epaisseur (mm)	Porosité(%)	Surface de contact (m ²)
1	1,31	0,87	0,44	78,86	9,7364*10 ⁻³
2	1,39	0,99	0,4	79,16	0,01037
3	1,52	1,15	0,37	74,02	9,6969*10 ⁻³
4	1,57	1,27	0,3	73,49	0,0108
5	1,38	0,9	0,48	71,18	9,2578*10 ⁻³

IV-6- Procédure expérimentale d'extraction du bleu de méthylène :

Le processus d'extraction liquide-liquide repose sur deux phases liquides immiscibles, une phase aqueuse contenant le bleu de méthylène préparée à différentes concentrations (10, 55 et 100 ppm), contenue dans un récipient de volume de 250 ml, alimenté en circuit fermé. Tandis que la phase organique contenant 10% de D2EHPA (extractant) dilué dans 90% de l'hexane (solvant) a été mis en contact avec la phase aqueuse qui circule à l'intérieur de la fibre creuse. La circulation de la phase aqueuse est régulée par une pompe péristaltique, une faible pression de 0,1 bar a été exercée du côté de la phase aqueuse pour éviter la dispersion des phases. Afin d'étudier l'effet du Ph, le débit ainsi la concentration initiale du bleu de méthylène sur l'élimination du BM.

Avant de lancer l'expérience, l'eau distillée est introduit en premier lieu jusqu'à la stabilisation de tous les paramètres, puis il est remplacé par la phase aqueuse contenant le BM. Le premier prélèvement est fait à $t=0$ min, puis les autres prélèvements ont été pris à différentes intervalles de temps jusqu'à 6h d'extraction. Ces derniers sont analysés par la spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 664nm, afin de déterminer la concentration du bleu de méthylène des différents échantillons.

Dans notre travail nous avons étudié les paramètres suivants :

- La concentration initiale du bleu de méthylène (10 ; 55 et 100 ppm) ;
- pH (2 ; 6 et 10) ;
- Débit (0,1 ; 0,175 et 0,25 ml/s) ;

IV-7-Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-visible est une technique analytique utilisée pour étudier les interactions entre la lumière et la matière, elle permet de doser les molécules présentes en solution lorsqu'elles sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm.

Principe :

Lorsque la solution placée dans un spectroscope reçoit un rayonnement, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I₀).

La loi de Beer-Lambert exprime la relation entre l'absorbance (A) et les propriétés de la solution traversée par un faisceau lumineux. Cette loi est généralement formulée comme suit :

$$A = \epsilon I C \quad (\text{IV-1})$$

Où :

L'absorbance (A) mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur (l) de cuve de spectroscopie
- La concentration (C) de la substance dissoute
- Le coefficient d'absorption molaire (ϵ) aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.



Figure IV-4 : La spectrophotomètre UV-visible

IV-8-Application des plans d'expériences sur l'extraction du BM par le contacteur à fibre creuse spiralé :

L'extraction liquide-liquide du bleu de méthylène (BM) a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences par MINITAB 17, un logiciel statistique qui comprend tous les tests et toutes les représentations graphiques nécessaires pour analyser efficacement les données. Ce dernier permet d'évaluer l'influence de différents paramètres ainsi que leurs interactions.

Un plan factoriel complet a été utilisé de type n^k ou n est le nombre de niveaux et k , le nombre de facteurs (Dans notre cas, on a $2^3 = 8$ plus les 3 points au centre de domaine). De ce fait, le nombre total d'expériences effectués dans cette étude est de 11 expériences.

Le domaine expérimental défini pour les trois facteurs choisis dans cette étude est présenté dans le tableau IV-4 ci-dessous. Les différents domaines d'étude pour chaque facteur ont été choisis selon une étude bibliographique préalable.

Tableau IV-4 : Facteurs et domaines d'étude.

Paramètres (Variables réelles)	Variables centrées réduites	Valeur minimale (niveau bas)	Valeur au centre de domaine	Valeur maximale (niveau haut)
Z1 : pH de la phase aqueuse	X1	2	6	10
Z2 : [BM] (ppm)	X2	10	55	100
Z3 : Débit de la phase aqueuse (ml/s)	X3	0,1	0,175	0,25

Tableau IV-5 : Matrice d'expériences

Nombre d'expériences	Ph	[BM]	Débit
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

IV-9-Procédure de réextraction du bleu de méthylène :

Les expériences de réextraction ont été suivies par une opération de régénération de solvant dans la phase organique.

Pour cela un volume de 250ml d'une solution aqueuse à 1M des divers acides à savoir l'acide chlorhydrique, oxalique, sulfurique ont été introduit à l'intérieur des fibres creuse en utilisant une pompe péristaltique, la procédure a duré 6h.

Les échantillons ont été pris puis analysés par la spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 664nm.

V-1-Introduction :

L'objectif de cette étude est l'extraction liquide-liquide du bleu de méthylène par un contacteur membranaire fibre creuse. Pour atteindre cet objectif, nous avons adopté un plan factoriel complet à deux niveaux 2^3 , comprenant 11 expériences. Les trois facteurs choisis pour cette étude sont la concentration du bleu de méthylène, le pH et le débit de la phase aqueuse. Le plan factoriel à deux niveaux appliqué en utilisant le logiciel MINITAB 17 nous permet d'examiner les effets des trois paramètres et leurs interactions afin de déterminer les conditions optimales pour une extraction maximale.

V-2-Choix de la membrane :

Différents types de membranes ont été testés afin de sélectionner celle qui présente la meilleure stabilité, c'est-à-dire l'absence de dispersion d'une phase dans une autre. Dans notre cas nous avons sélectionné la membrane (3) qui possède la composition suivante (PSF25%, DMA, PVP K-17 10%, DMA 30%) avec un rendement d'extraction plus élevé, le **tableau V-1** présente des études de stabilité de différentes membranes.

Le pourcentage d'extraction est calculé par cette formule :

$$\%E = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100$$

Tableau V-1 : étude de stabilité des différentes membranes

Membrane	Polymères	Additifs	Fluides de forage	Stabilité	% Extraction
1	PSF 20%	PVP K-17 15%	ETOH 30%	–	*
2	PSF 20%	PVP K-17 15%	DMA 30%	+	68,70
3	PSF 25%	PVP K-17 10%	DMA 30%	+	90,77
4	PSF 25%	PVP K-17 15%	DMA	+	67,03
5	PSF 25%	PVP K-17 10%	ETOH 30%	+	36,30

V-3- la matrice d'expériences :

Le plan factoriel à deux niveaux avec trois facteurs, composé de 11 essais, dont trois situés au centre du domaine, la réponse expérimentale est le taux d'extraction du bleu de méthylène est comme suit (**tableau V-2**) :

Tableau V-2 : la matrice d'expérience

Numéro d'essai	PH	[BM]	Débit	%E expérimentale	%E Prédits	Résidus
1	-1	-1	-1	61,4393	61,8542	-0,41488
2	1	-1	-1	86,1652	86,5801	-0,41488
3	-1	1	-1	58,2950	58,7099	-0,41488
4	1	1	-1	72,3654	72,7803	-0,41488
5	-1	-1	1	67,9868	68,4017	-0,41488
6	1	-1	1	93,9475	94,3624	-0,41488
7	-1	1	1	47,2918	47,7067	-0,41488
8	1	1	1	85,9140	86,3289	-0,41488
9	0	0	0	72,5251	72,0905	0,43458
10	0	0	0	73,8686	72,0905	1,77810
11	0	0	0	73,1968	72,0905	1,10634

V-4-Analyse du plan factoriel (Analyse ANOVA) :

Afin de déterminer les effets significatifs de différents facteurs et leurs interactions sur le pourcentage d'extraction, une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée pour examiner l'effet de chaque facteur en utilisant les valeurs P et F correspondantes. Les facteurs sont considérés comme statistiquement significatifs si la valeur P était inférieure à 0,05.

D'après le **tableau V-3-1** on constate que les facteurs significatifs sont le pH, le débit, la concentration du bleu de méthylène, les interactions (PH* débit), ([BM]* débit) et l'interaction triple (pH*[BM]* débit), tandis que les autres interactions sont non significatives.

D'autres part, La valeur F affirme la signification de l'équation de régression plus la valeur F est grande plus le terme correspondant est important.

Tableau V-3-1 : Analyses de variance (ANOVA)

Source	DF	ADJ SS	ADJ MS	F-Value	P-Value
Modèle	7	1801,19	257,31	164,55	0,001
Linéaire	3	1632,25	544,08	347,93	0,000
PH	1	1335,91	1335,91	854,29	0,000
[BM]	1	260,75	260,75	166,74	0,001
Débit	1	35,60	35,60	22,76	0,017
Interactions doubles	3	100,98	33,66	21,53	0,016
PH*[BM]	1	0,50	0,50	0,32	0,610
PH*Débit	1	83,12	83,12	53,15	0,005
[BM]*Débit	1	17,36	17,36	11,10	0,045
Interactions triples	1	67,96	67,96	43,46	0,007
PH*[BM]*Débit	1	67,96	67,96	43,46	0,007
L'erreur	3	4,69	1,56		
Manque d'ajustement	1	3,24	3,24	4,46	0,169
L'erreur pure	2	1,45	0,73		
Total	10	1805,88			

Selon le logiciel Minitab 17, l'équation de régression suivante a été obtenue :

$$E = 72,008 + 12,922 \text{ pH} - 5,709 [\text{BM}] + 2,109 \text{ Débit} + 0,251 \text{ pH} * [\text{BM}] + 3,223 \text{ pH} * \text{Débit} - 1,473 [\text{BM}] * \text{Débit} + 2,915 \text{ pH} * [\text{BM}] * \text{Débit}$$

Après l'analyse de la variance (ANOVA) et en éliminant les facteurs non significatifs, le modèle mathématique devient :

$$E = 72,008 + 12,922 \text{ pH} - 5,709 [\text{BM}] + 2,109 \text{ Débit} + 3,223 \text{ pH} * \text{Débit} - 1,473 [\text{BM}] * \text{Débit} + 2,915 \text{ pH} * [\text{BM}] * \text{Débit}$$

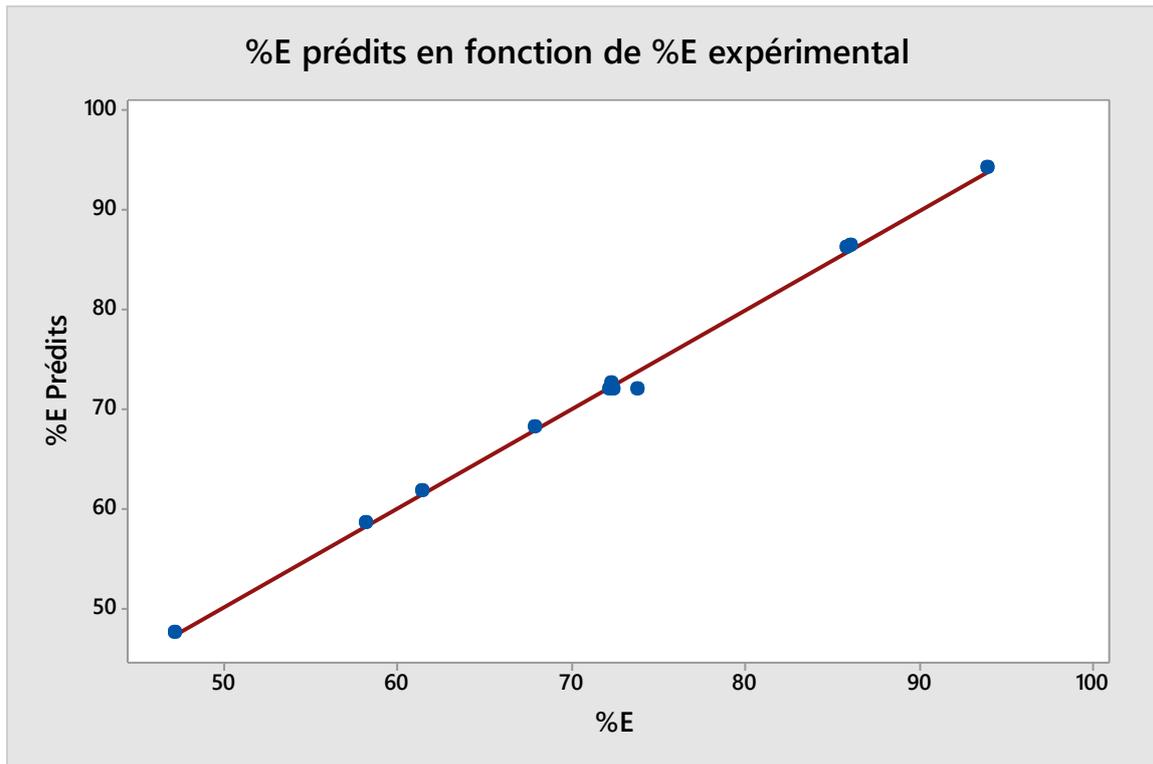


Figure V-1 : les valeurs prédites de la réponse en fonction des valeurs expérimentales

La **figure V-1** représente la comparaison entre les résultats expérimentaux de notre étude et ceux prédits. Le modèle montre une régression linéaire de premier ordre cela explique qu'il existe une bonne corrélation entre les résultats prédits et expérimentaux avec un coefficient de détermination $R^2 = 99,74\%$ et un R^2 ajusté $= 99,13\%$. Le manque d'ajustement avec une valeur P de 0,169 est non significatif, ce qui confirme la validité du modèle.

Tableau V-3-2 : Les effets des paramètres et leurs coefficients

Terme	Effet	Coefficient
Constant		72,008
PH	25,845	12,922
[BM]	-11,418	-5,709
Débit	4,219	2,109
PH*[BM]	0,502	0,251
PH*Débit	6,447	3,223
[BM]*Débit	-2,946	-1,473
PH*[BM]*Débit	5,829	2,915

Dans une analyse de régression le signe des coefficients des facteurs permet de déterminer comment chaque facteur influence la réponse, le signe positif a une influence positive sur la réponse, tandis que le signe négatif a une influence négative sur la réponse [170].

D'après le **tableau V-3-2** le pH et le débit possèdent un signe positif, Cela signifie que l'augmentation du débit ou du pH augmenterait le taux d'extraction, tandis que la concentration du BM a un signe négatif et cela veut dire que l'augmentation de la concentration du BM diminuerait le taux d'extraction.

V-5-Diagramme de Pareto :

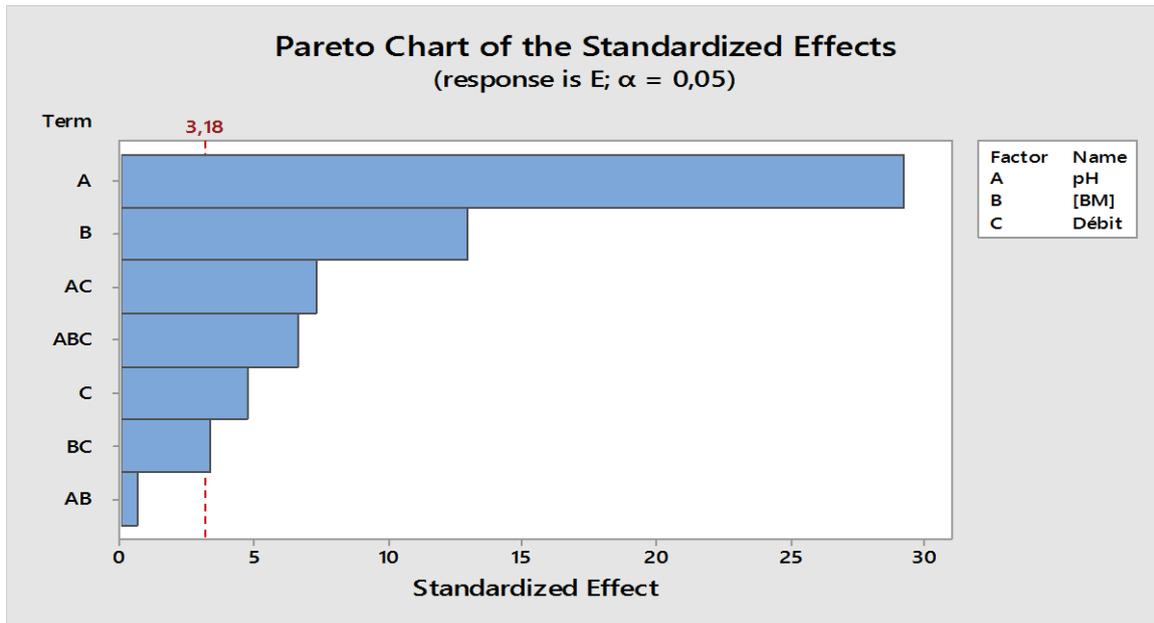


Figure V-2 : Diagramme de Pareto

Le diagramme d'effets de Pareto est un champ utile pour identifier les facteurs les plus importants. D'après le graphique on constate que le facteur le plus important sur l'extraction liquide-liquide du bleu de méthylène est le PH suivi du la concentration initiale du bleu de méthylène et en dernier lieu le débit qui a une faible influence sur le procédé d'extraction.

V-6-Effet individuel des paramètres :

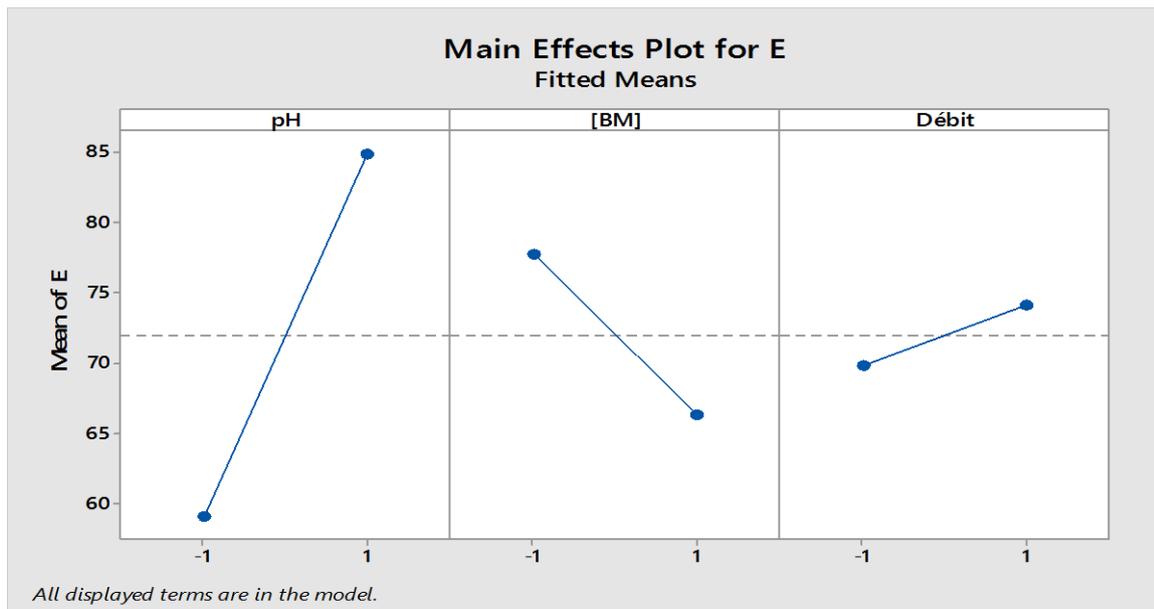


Figure V-3 : Diagramme des effets individuels des facteurs

La **figure V-3** représente les effets individuels des différents facteurs étudiés à savoir la concentration du bleu de méthylène, le pH et le débit. De cette figure on peut voir que le pH et le débit ont des effets positifs sur le rendement d'extraction du BM, alors que la concentration initiale du BM a un effet négatif sur l'efficacité d'extraction.

V-6-1-Effet du pH :

Le pH de la phase aqueuse a une influence significative sur le comportement d'extraction, On observe qu'un taux d'extraction élevé a été obtenu à des grandes valeurs de pH (pH=10), La figure indique que l'extraction du bleu de méthylène (BM) augmente avec l'augmentation du pH, du coup, à un pH=2 on notera un faible taux d'extraction qui est de 58%, en augmentant le pH de la phase aqueuse à une valeur (pH=6) on obtiendra un taux d'extraction plus important de 72,8%, l'efficacité d'extraction continue d'augmenter, elle atteint une valeur maximale de 87,2% à une valeur de pH très élevée (pH=10). Cela peut être expliqués en tenant compte du fait que l'échange cationique devient plus difficile lorsque l'acidité augmente, à cause de la faible dissociation de l'agent d'extraction acide (D2EHPA) dans une solution à pH relativement bas [171].

Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par d'autres travaux à propos de l'effet du pH sur l'efficacité d'extraction par membrane polymère à inclusion. **Aitali et al. (2016)**, ont constaté que le pH est le paramètre le plus important à étudier. Dans le milieu acide ou le pH=2 l'efficacité d'extraction du colorant a diminué, car dans le milieu acide, l'agent d'extraction peut se charger positivement et créer des ions H^+ qui entrent en compétition avec les cations du colorant, provoquant une diminution de la quantité de colorant extraite. Lorsque le pH augmente de 2 à 6 le rendement d'extraction augmente. En augmentant encore le pH, l'efficacité d'extraction est restée constante [171].

El-Ashtoukhy et Fouad. (2015), ont montrés que le pourcentage de colorant extrait passe de 20,2% à 100% à mesure que le pH augmente de 2 à 12. Les résultats révèlent que l'extraction maximale du colorant s'est produite dans la plage de pH comprise entre 9 et 12. Pour des études ultérieures, il a été conclu de maintenir l'extraction à pH 11 [172].

Dans une autre étude de **turhan et al. (2011)**, menée sur l'élimination du colorant basique (bleu de méthylène) en solution aqueuse des expériences ont été réalisées à différentes valeurs de pH dans la plage de [2-12], les résultats ont montré que l'efficacité d'extraction était perceptible dans des conditions basiques. Ainsi, le pH 12 a été choisi comme optimal pour les expériences ultérieures [173].

V-6-2-Effet de la concentration du BM :

La concentration du bleu de méthylène possède un effet négatif sur le taux d'extraction, On remarque que l'efficacité d'extraction élevée est obtenue à une concentration faible de 10ppm atteignant environ 78%. Tandis qu'à 100 ppm le taux d'extraction diminue. Cela signifie que l'efficacité des membranes diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, à des grandes concentrations du bleu de méthylène les pores de la membrane sont saturés par les complexes, ce qui réduit le renouvellement de l'interface phase aqueuse-phase organiques [174].

Soniya et Muthuraman. (2015), ont rapporté que le pourcentage de transport du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration de BM dans la phase d'alimentation. À la concentration de 20 mg/L, 99,6 % du transport du colorant a été observé. Cependant, à des concentrations plus élevées, l'agent d'extraction organique devient incapable de transporter efficacement le colorant depuis la phase d'alimentation [175].

Muthuraman et al. (2009), ont constaté que le pourcentage d'extraction du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. À une concentration de 50 mg/L, une extraction de 99 % a été obtenue [176].

Dans une étude menée sur l'extraction du bleu de méthylène d'une solution aqueuse par membrane liquide d'émulsion, **sharmmah, Manuel. (2023)**, ont démontré que le taux d'élimination diminue à mesure que les concentrations de colorant augmentent [177].

V-6-3-Effet du débit :

La **figure V-3** représente l'effet du débit sur l'efficacité d'extraction du bleu de méthylène, on observe que le débit favorise le taux d'extraction, la plus grande extraction est obtenue avec un débit de 0,25 ml/s atteignant environ 75% alors qu'à faible débit le rendement d'extraction diminue. En effet, l'augmentation du débit d'alimentation peut améliorer l'extraction des ions du bleu de méthylène. Cependant, si le débit continue d'augmenter au-delà de ce point optimal, cela peut entraîner un phénomène de dispersion de phases. Réduisant l'efficacité d'extraction et pouvant même endommager la membrane en raison de la pression excessive [178].

V-7-Effet des interactions :

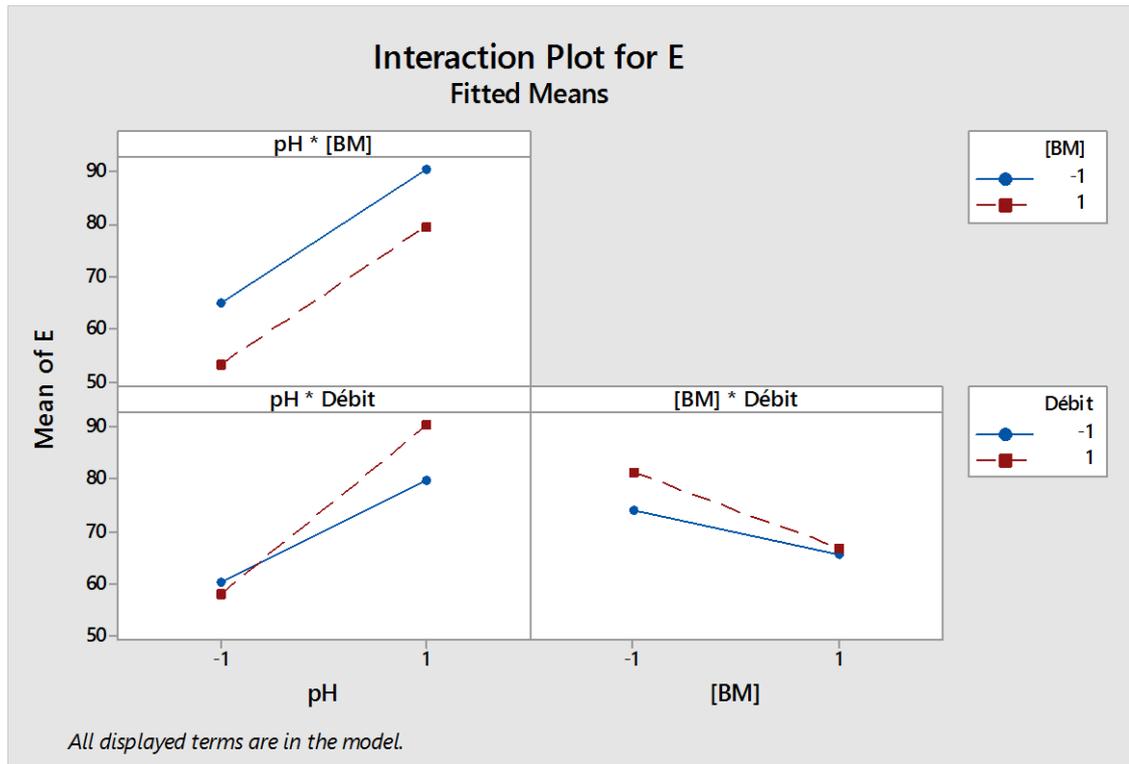


Figure V-4 : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres

La **figure V-4** représente l'effet d'interaction des différents paramètres étudiés entre le niveau bas (-1) et le niveau haut (+1). Leurs dispositions montrent qu'il existe une forte interaction entre les deux paramètres pH*Débit ce qui veut dire que cette interaction apporte un effet significatif sur l'efficacité d'extraction, d'autre part l'interaction [BM]*Débit présente un effet significatif sur le rendement d'extraction mais relativement faible. Tandis que l'interaction pH*[BM] n'apporte aucun effet significatif dans le domaine de notre étude.

V-8-Contour de réponse :

Les contours de réponse sont des graphiques utilisés en analyse expérimentale pour visualiser l'effet combiné de deux facteurs sur une réponse, tandis que le troisième facteur reste fixe. Ces graphes permettent de mieux comprendre les interactions entre les facteurs et d'optimiser les conditions expérimentales pour atteindre une efficacité maximale

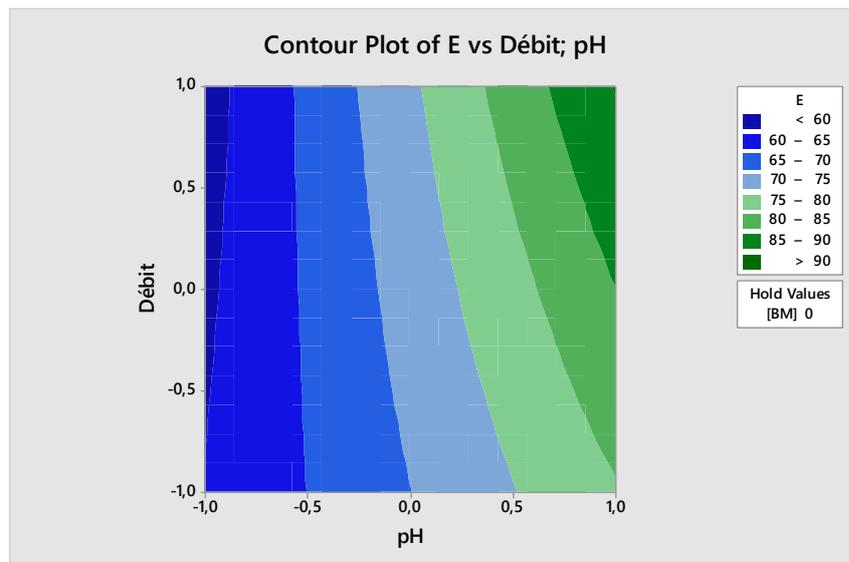
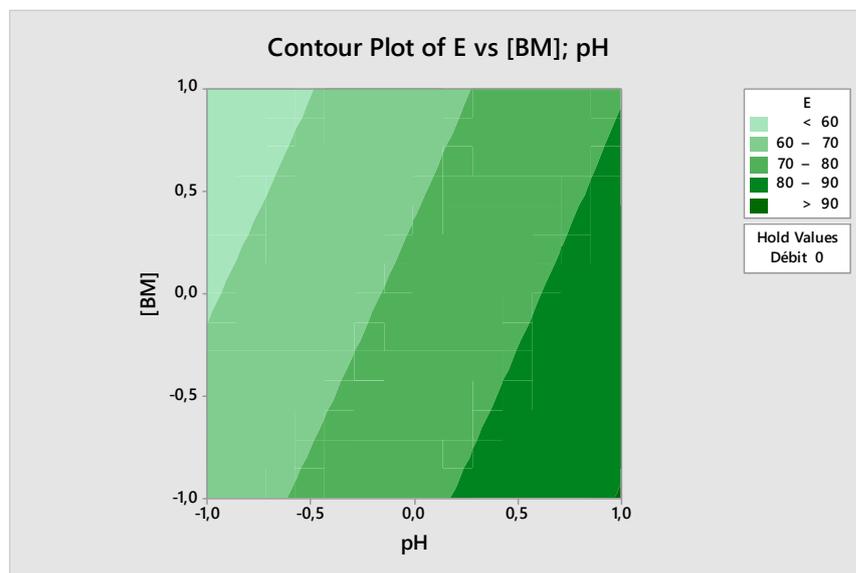
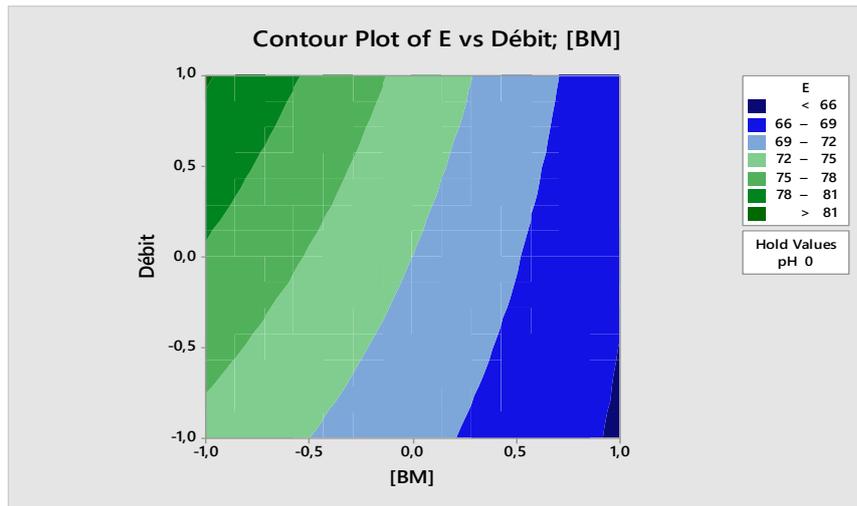


Figure V-5 : Contour de réponse

D'après la **figure V-5** il résulte que :

- L'extraction est supérieure à 81% à des faibles valeurs de concentration de bleu de méthylène et des grandes valeurs de débit.
- L'extraction est supérieure à 90% à des valeurs élevées du pH et quel que soit la valeur de la concentration du bleu de méthylène.
- L'extraction est supérieure à 90% à des grandes valeurs du pH et de débit.

V-9-Optimisation :

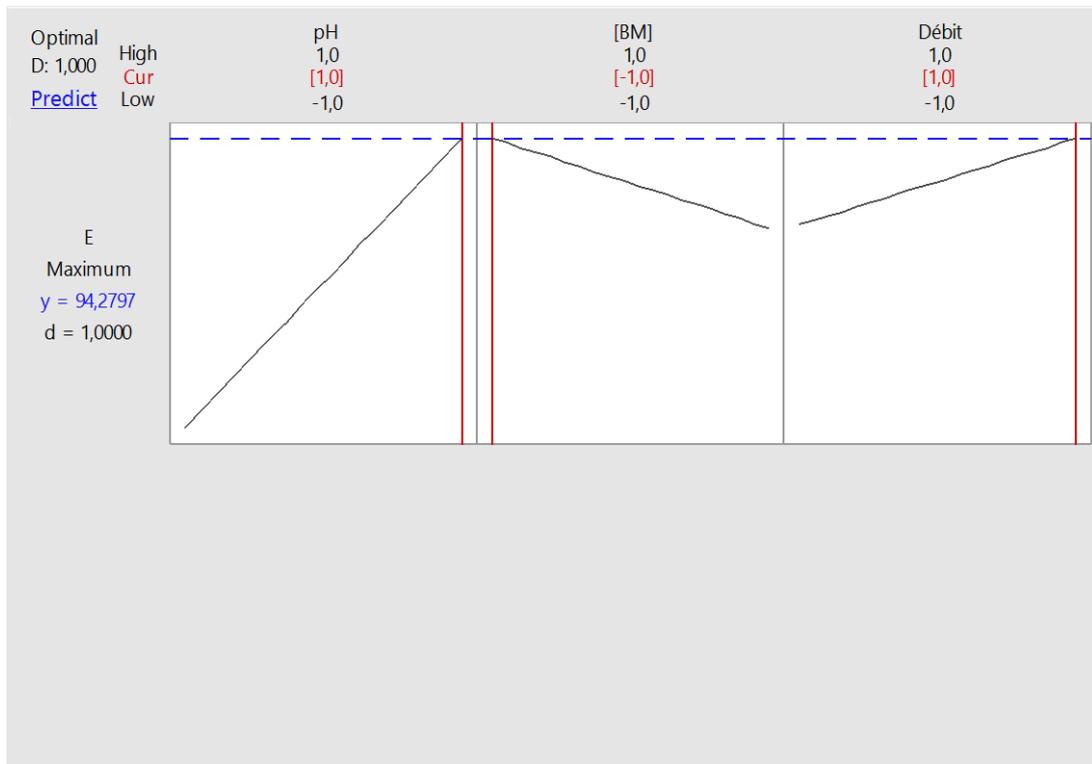


Figure V-6 : optimisation des paramètres expérimentaux

L'objectif principal de cette étude est de trouver la valeur optimale de chaque facteur pour obtenir un meilleur taux d'extraction.

De la **figure V-6** on constate que le rendement d'extraction pourrait être obtenu avec une valeur de 94.2797% quand les valeurs optimales des trois paramètres soient comme suivies :

- Le pH doit être fixé à sa valeur maximale de 10.
- La concentration à 10 ppm.
- Le débit à sa valeur maximale de 0,25ml/s.

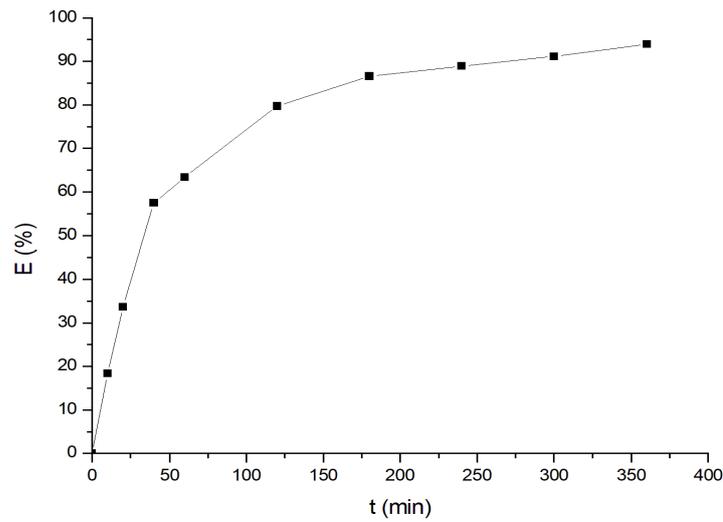


Figure V-7 : efficacité d'extraction du BM en fonction des conditions optimales

V-10-Réextraction du Bleu de méthylène :

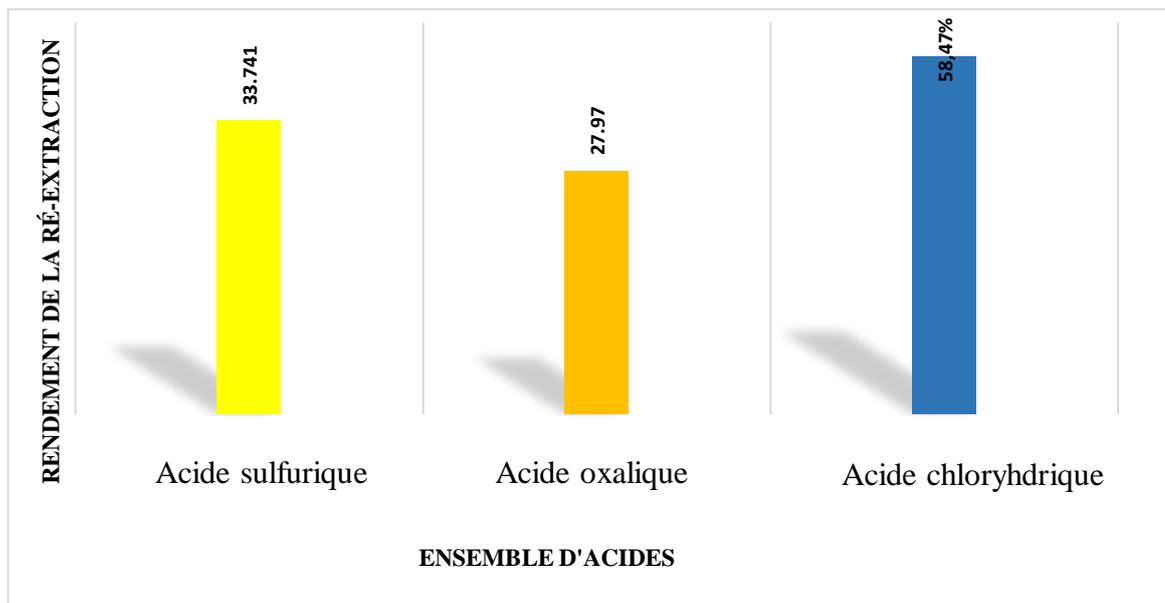


Figure V-8 : Représentation du rendement de réextraction en fonction des acides

Il est important d'éliminer le colorant de la phase organique et de permettre la réutilisation du solvant organique sans perte d'efficacité dans le processus d'extraction liquide-liquide.

Divers acides ont été utilisés dans cette étude, tels que l'acide sulfurique, l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique, la **figure V-8** représente le taux de réextraction du colorant basique (bleu de méthylène) en fonction des trois acides utilisés, la figure ci-dessus montre que l'acide chlorhydrique présente un taux de réextraction plus élevé de 58,74 %. Cependant le classement dans l'ordre décroissant s'écrit comme suit :

$\%(\text{Acide oxalique}) < \%(\text{Acide sulfurique}) < \%(\text{Acide chlorhydrique})$.

Conclusion

La technologie membranaire a effectivement gagné en popularité en tant que technique de séparation propre et respectueuse de l'environnement. En effet, la mise en place des nouveaux procédés membranaires tels que l'extraction liquide-liquide à base des membranes à fibre creuse (sans dispersion de phase) est une opportunité pour remédier aux difficultés rencontrées dans l'extraction liquide-liquide (utilisation de grandes quantités de solvant, formation des émulsions...etc.).

L'objectif de cette étude est l'élimination du bleu de méthylène par un contacteur membranaire fibre creuse à base de polysulfone, mis en œuvre selon un montage alimenté par une pompe péristaltique, en utilisant le système d'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase. Une optimisation des différents paramètres qui influencent les performances de l'extraction du BM par la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée, en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux 2^3 . Les trois paramètres choisis sont : la concentration du bleu de méthylène, le débit et le pH.

Les différents résultats obtenus pour les différents paramètres et leurs influences ont Montrés que :

- Le paramètre le plus influent est le pH.
- Le débit à un effet positif sur le rendement d'extraction du bleu de méthylène alors que la concentration initiale du colorant présente un effet négatif sur le taux d'extraction.
- Les interactions (PH* débit), ([BM]* débit) et l'interaction triple (ph*[BM]* débit), ont un effet significatif, tandis que l'interaction (Ph*[BM]) a un effet non significatif sur le rendement d'extraction.
- L'équation qui représente le modèle mathématique obtenu est :
$$E=72,008+ 12,922 \text{ pH}- 5,709 [\text{BM}]+ 2,109 \text{ Débit}+ 3,223 \text{ pH}*\text{Débit}- 1,473 [\text{BM}]$$
$$*\text{Débit} + 2,915 \text{ pH}*\text{[BM]}*\text{Débit}.$$
- Le modèle révèle un coefficient de détermination $R^2 =99.74\%$ et un R^2 ajusté=99,13% d'où on peut conclure que notre modèle est validé.
- Pour une efficacité d'extraction maximale de 94.2797%, les valeurs optimales des paramètres sont les suivants :
 - ✓ La concentration du bleu de méthylène = 10ppm.

- ✓ pH de la phase aqueuse = 10.
- ✓ Débit de la phase aqueuse = 0,25ml/s.

Références

- [1] M. Daoud, O. Benturki, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile, Revue des Energies Renouvelables SIENR Ghardaïa, 2014, pages 14 :155-62.
- [2] J.Grewal , M. Wołacewicz, W. Pyter , N.Joshi , L.Drewniak and K. Pranaw ,Colorful Treasure From Agro-Industrial Wastes: A Sustainable Chassis for Microbial Pigment Production. *Frontiers in Microbiology*. Doi : 10.3389/fmicb.2022.832918. (2022).
- [3] M. DJENOUHAT, F. BENDEBANE, L. BAHLOUL, MEH. SAMAR, F. ISMAIL. *R. Soc. Open SCI*. 5(2018) 171220.
- [4] A.B. Karim, B. Mounir et M. Hachkar, M.Bakasse , A.Yaacoubi,Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 23 (4), 375–388. (2010).
- [5] I. Ait khaldoun. Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn ET Cd(II) par le tri-nbutylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2011.
- [6] A. Boudaa, Récupération et séparation du système Co(II)/Ni à partir des solutions Chlorhydriques. Mémoire de magister, Université Houari Boumediene (USTHB)-Alger 2012.
- [7] F. Salami, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes réactives destinées à la récupération et à la séparation d'ions métalliques toxiques –cas du Cr(VI). Thèse de doctorat, Université A. MIRA 2019.
- [8] A. Serge. B.Fabienne himiste et innovations les contacteurs membranaires les bêtes de somme d'extraction .article May 2015.
- [9] J.P. Rodrigues, A.C. Duarte J. Santos-Echeandía, T. Rocha-Santos, Signifiacances of interactions between microplastics and POPs in the marine environnement : A critical overview. *TrAC Trends Anal. Chem*. 111 (2019) 252–260.
- [10] R. Ahmadi, G. Kazemi, A.M. Ramezani, A. Safavi, Shaker-assisted liquidliquid Microextraction of methylene blue using deep eutectic solvent followed By back-extraction and spectrophotometric determination. *Microchem J*.145 (2019) 501-507.

- [11] N. Xiao, J. Deng, K. Huang, S. Ju, C. Hu, J. Liang, Application of derivative and derivative ratio spectrophotometry to simultaneous trace determination of Rhodamine B and rhodamine 6G after dispersive liquid-liquid microextraction. *Spectrochim. Acta, Part A* 128 (2014) 312-318.
- [12] S. RANGABHASHIYAM, N. ANU, N. SELVARAJ, « Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents ». *Journal of Environmental* (2013).
- [13] R. Huang, Q. Liu, J. Huo, B. Yang, Adsorption of methyl orange on to protonated crosslinked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 24–32.
- [14] G.V. Zawlotski, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé Electrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des Colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La- Vallée, (2004).
- [15] 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).
- [16] A. Kadous, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions solide-liquide & membrane liquide supportée. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2011).
- [17] V.K. Gupta, Suhas, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [18] N. Amberg, C. Fogarassy, Green consumer behavior in the cosmetics market. *Resources*, 8(3) (2019) 137.
- [19] E. Guerra, M. Llompert, C. Garcia-Jares, Analysis of dyes in cosmetics: challenges and recent developments. *Cosmetics*, 5 (2018) 47.

- [20] E. Wargala, M. Sławska, A. Zalewska, M. Toporowska, Health effects of dyes, minerals, and vitamins used in cosmetics. *Women*, 1(4) (2021) 223-237.
- [21] I. Soni, P. Kumar, S. Sharma, GK. Jayaprakash, A short review on electrochemical sensing of commercial dyes in real samples using carbon paste electrodes. *Electrochem*, 2(2) (2021) 274-294. <https://doi.org/10.3390/electrochem2020020>.
- [22] E. Dufoss, L. Fouillaud, M. Caro, Y. Mapari, S.A.S. Sutthiwong, N, Filamentous fungi are large-scale producers of pigments and colorants for the food industry. *Curr. Opin. Biotech.* 26 (2014) 56-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2013.09.007>.
- [23] A. Choudhury, K. R, Eco-friendly dyes and dyeing. *Advanced Materials and Technologies for Environmental*, 2 (2018) 76-145.
- [24] S. P. Alves, D. M. Brum, E. C. B. de Andrade, & A. D. P. Netto, Determination of synthetic dyes in selected foodstuffs by high-performance liquid chromatography with UV-DAD detection. *Food Chemistry*, 107(1) (2008) 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.054>.
- [25] Y. Yin, J. Jia, T. Wang, C. Wang, Optimization of natural anthocyanin efficient extracting from purple sweet potato for silk fabric dyeing. *J. Clean. Prod.* 149 (2017) 673-679
- [26] H. Chenini, « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine
- [27] K. Maeno, B.R. Patel, T.Endo, K. Kerman, Angle-sensitive photonic crystals For simultaneous detection and photocatalytic degradation of hazardous diazo (2020).

- [28] M. Rafatullah, O.Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost sorbents: à review. *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 70-80.
- [29] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg (2011).
- [30] D. R. Merouani, « Traitement de colorants azoïques et anthraquinonique par procédés D'oxydation avancée ». Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Ibn Badis, Mostaganem (2011).
- [31] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon.* 6(1) (2020) e03271 (Doi : 10.1016/j.heliyon. 2020.e03271).
- [32] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les Procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse De doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [33] S. Moumenine, « élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon De chêne en combinaison avec un désinfectant ». Thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2011).
- [34] M. Shahid, J. Wertz, I. Degano, M. Aceto, I. Khan, A. Quye, Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical Textiles : A review. *Analytica Chimica Acta.* 1083 (2019) 58-87.
- [35] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application À l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (2016).
- [36] S. Guendouz, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, (2014).

- [37] N. LAMERI, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie Photochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [38] O. MOUMENI, traitement sonochimique des eaux contaminées par le vert machalite thèse de doctorat Université BADJI MOUKHTAR –ANNABA (2013).
- [39] Y. Ancer, N. Gougam, Etude de l'adsorption de colorants textiles par un adsorbant d'origine Minérale. Ecole Nationale Polytechnique (2016).
- [40] M.N. Nait, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique Mémoire en magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras (2014).
- [41] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, J. Environ. Sci. 65 (2018) 201–222, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>.
- [42] M. Shabbir, L.J. Rather, F. Mohammad, Economically viable UV-protective and antioxidant finishing of wool fabric dyed with Tagetes erecta flower extract : Valorization of marigold. Ind. Crops Prods, 119 (2018) 277–282.
- [43] D.M. Leme, G.A.R. Oliveira, G. Meireles, L.B. Brito, L.B. Rodrigues, D.P. Oliveira, Eco- and genotoxicological assessments of two reactive textile dyes. J. Toxicol. Env. Heal. A 78 (2015) 287-300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tiv.2013.06.005>.
- [44] Y. Jing, H. Gao, C.Y. Yang, Chitosan microspheres modified with poly (- ethylenimine) enhance the adsorption of methyl orange from aqueous solutions. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 11 (2016) 428-436.
- [45] Z. Bencheqroun, I.E. Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, I. Neves, H. Zaitan, Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption onto Moroccan Clay (Fez City). Mediterr. J. Chem. 8(2) (2019) 158-167.

- [46] M. Visa, A. Duta, Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-fenton systems. *J. Hazard. Mat.* (2013) 244-245 773-779.
- [47] Z. Jing, X. Dai, X. Xian, Q. Zhang, H. Zhong, Y. Li, Novel ternary heterogeneous Reduction Graphene Oxide (RGO)/BiOCl/TiO₂ nanocomposites for enhanced adsorption and visible-light induced photocatalytic activity toward organic contaminants. *Materials* 13 (11) (2020) 2529.
- [48] J. Cao, E. Sanganyado, W. Liu, W. Zhang, Y. Liu, Decolorization and detoxification of Direct Blue 2B by indigenous bacterial consortium. *J. Environ. Manage.* 242 (2019) 229–237.
- [49] S. Varjani, V.N. Upasani, Influence of abiotic factors, natural attenuation, bioaugmentation and nutrient supplementation on bioremediation of petroleum crude contaminated agricultural soil. *J. Environ. Manage.* 245 (2019) 358-366.
- [50] S. Manna, D. Roy, P. Saha, D. Gopakumar, S. Thomas, *Process Saf Environ.* 107 (2017) 346-356.
- [51] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, *J Environ Manage.* 93(1) (2012) 154-168.
- [52] Z. Wang, T. Wu, J. Li, L. Ye, Z. Shen, F. She, Liu, *Chem Eng J.* 334 (2018) 579-586.
- [53] B. Li, Y. Dong, C. Zou, Y. Xu, *Ind Eng Chem Res.* 53(11) (2014) 4199-4206.
- [54] X.-C. Ruan, M.-Y. Liu, Q.-F. Zeng, Y.-H. Ding, *Sep Purif Technol.* 74(2) (2010) 195-201.
- [55] X. Li, S. Wu, C. Kan, Y. Zhang, Y. Liang, G. Cui, et al. Application of ion exchange resin in the advanced treatment of condensate water. In : *International Conference on Environmental Pollution and Governance (ICEPG 2021)* ; 21-23 May 2021, Xiamen, China. EDP Sciences ; 2021 <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202127201005>.

- [56] M. Lech, A. Klimek, D. Porzybot, A. Trusek, Three-Stage Membrane treatment of wastewater from biodiesel production-preliminary research. *Membranes*. 12(1) (2022) 1-11. <https://doi.org/10.3390/membranes12010039>.
- [57] NA. Jasim, The design for wastewater treatment plant (WWTP) with GPS X modelling. *Cogent Engineering*. 7(1) 2020 1-33. <https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1723782>.
- [58] A. PANDEY, P. SINGH, L. IYENGAR, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 59 (2007) 73-84.
- [59] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, *ActaPart*, A 64 (2006) 693–697.
- [60] S. Manna, D. Roy, P. Saha, D. Gopakumar, S. Thomas, *Process Saf Environ*. 107 (2017) 346-356.
- [61] A.H. Jawad, Rashid, R.A., Ishak, M.A.M., Wilson, L.D, Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H₂SO₄ activation : kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat*. 57 (2016.)25194–25206.
- [62] B. Hashemi, M. Shamsipur an, A. Barati, Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop with central composite Design for the determination of nitrophenols using high-performance liquid chromatography. *J. Braz. Chem. Soc*. 26 (2015) 2046-2053.
- [63] M. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [64] I. Azzi, Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV visible et spectroscopie IR, Mémoire master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaghanem. (2014).

- [65] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan : « Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* » 162 (2010) 250–256.
- [66] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimic Acta Part A* » 64 (2006) 693–697.
- [67] J. Sheng, Y.N. Xie, Y. Zhou, *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 422.
- [68] D. Pathania, S. Sharma, P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1445–S1451.
- [69] R.S. Razmara, A. Daneshfar, R. Sahrai, Determination of methylene blue and Sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted Liquidliquid extraction. *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 533-536.
- [70] A.Kadous, Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions solides-liquide & membrane liquide supportée, thèse de doctorat en chimie, Universités Abou Beker Belkaid, Tlemcen, (2011).
- [71] G.V. Alexceff. K. Stain. P. Parter. L. Zeis. G. Popejoy. Murchisun. *Science and Total Environment.* 86 (1989) 156-168.
- [72] T.Eljaddi, L. Lebrun, M. Hlaibi, Review on Mechanism of Facilitated Transport on Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science and Research* 3 (2017) 199-208.
- [73] L. Aitmaamar. N. Choudar. Élimination des ions du chrome (VI) par adsorption sur les Microsphères préparées à base de PVC et imprégnées avec l'Aliquat-336. Mémoire de Master. Université A. Mira- Bejaia (2011).
- [74] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, (1991).

- [75] H.El Khabbaze, traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, thèse de doctorat en chimie, Université Mohammed-Agdal, (2008).
- [76] N. Djorfri, H. Derbal, Degré de potabilité de quelques sources municipales d'approvisionnement en eau potable dans la plaine de Guelma, Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2015.
- [77] R. W. Baker, J. Wiley and sons, Membrane technology and application, Ltd Eng England, (2004).
- [78] N. Boucif. modilisation et simulation de contacteurs membranaire pour les procédés D'absorption de gaz acides par solvant chimique. Université de lorraine. 2012
- [79] P. Fievet, G.Crini, Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application, Presses Universitaires de France-Compte,France, (2009).
- [80] N.Benyahia,Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, thèse du doctorat en chimie, université Abou Beker Belkaid, Tlemcen (2015).
- [81] G.Noam, Réduction du colmatage membranaire par ozonation et filtration sur charbon actif, Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal (2011).
- [82] H.El Khabbaze, traitement des solutions modèles du lait par des membranes de Nanofiltration et d'osmose inverse, thèse de doctorat en chimie, Université Mohammed-Agdal, (2008).
- [83] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of Understanding of Nafion. Chem. Rev. 104 (2004) 4535–4585. [CrossRef]
- [84] M.L.Hamlaoui, R.Kherrat, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renault and A. Walcarius,Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite,Mater.Sci. Engin 21 (2002) 25-28.

- [85] J.M Berland, C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau- Document technique, FNDAE, France (2002).
- [86] K. Annane. Extraction et transport des ions de cadmium (II) par membranes d'affinité Dans des dispositifs micro fluidiques. Thèse de doctorat. Université de mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2015).
- [87] M. F. San Román, E. Bringas, R. Ibañez and I. Ortiz, Liquid membrane technology : fundamentals and review of its applications. J. Chem. Technol. Biotechnol 85(2) (2010) 1-10.
- [88] N. ZABAT, << Complexation de métaux lourds par des hétéropolyanions lacunaires de Type DAWSON : Extraction par membrane liquide émulsionnée >>, thèse de doctorat Université Badji Mokhtar Annaba (2010).
- [89] 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).
- [90] K.K. Bhatluri, Mriganka, S. Manna, P. Saha, A.K. Ghoshal, Supported liquid membranebased simultaneous separation of cadmium and lead from wastewater. J. Membr.Sci.459 (2014) 256-263.
- [91] J.A. Reyes-Aguilera, M.P. Gonzalez, R. Navarro, T.I. Saucedo, M. Avila-Rodriguez, Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions. J. Membr. Sci. 310 (2008) 13-19.
- [92] A. Hattou, Contribution à l'étude de l'extraction de quelques métaux de transition par Membranes liquides émulsionnées, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2015).
- [93] Membrane et santé : Membrane et eau : Membrane et industrie 18-20-Novembre 2006, Alger. Algérie.

- [94] A. Maad, A. Hussein¹ & Ahmed, A. Mohammed¹ & Mohammed, Atiya², germany, Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: an overview (2019).
- [95] N. Jusoh, N.Othman, Nasruddin NA ,Emulsion liquid membrane Technology in organic acid purification. Malaysian Journal of Analytical Sciences 20 (2016) 436–443.
- [96] M. A. Didi, A. H. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, Science et technologie des Agents extractant organophosphorés, office des publications universitaires, Alger, (2004).
- [97] A. Arzate, Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, centre de recherche, de développement et de transfert technologique (Qebec), (2008).
- [98] M. Metaiche, Technologie Membranaire, Université de Bouira. Algérie (2014).
- [99] H.Aburideh.préparation et caractérisation des membranes polymériques, pour des applications dans le traitement des eaux. Université saad dahlab de blida.mars 2020.
- [100] M. Michaud, Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : application aux systèmes de type diffusion / réaction, thèse de doctorat, Université de Lyon, France (2019).
- [101] N.Benatsi.K.Ferdj, Extraction du Chrome (VI) par membranes polymère à inclusion. Mémoire de master. Université A. Mira-Bejaia 2020.
- [102] M. Metaiche, Technologie Membranaire, Université de Bouira. Algérie (2014).
- [103] R. Kieffer. Contacteurs à Membrane pour la Précipitation du BaSO₄ : simulations numériques et résultats expérimentaux. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.

- [104] Anselme Jacobs E. P. Ultrafiltration, in water treatment Membrane process, chapitre 10, Mc graw-hill, 88P (1996).
- [105] S. DESCLAUX, Techniques séparatives à membranes, DIAZ Juan Pablo, 2001, Application des membranes au traitement des eaux usées. Synthèse technique (2003).
- [106] M. RUMEAU, membranes, transferts, Encyclopédie Universelle. Http :// www.universalis.fr/encyclopedie/membranes-transferts/ (consulté le 29 novembre 2015).
- [107] A. PEEV, LG. SAIRAM, M. LIVINGSTON, AG, Nanofiltration operation in Nanoqueous system. In : Membrane Bioreactor in water treatment (2010).
- [108] C. Lo, Etude comparative des membranes utilisées en production d'eau potable : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. P.P. Mars (2005).
- [109] T. Puspasaria, T. Huang, B. Sutisna, K-V. Peinemann, Cellulose-polyetglyleneimine blend membranes with anomalous nanofiltration performance journal of membrane science, 564 (2018) 97-105.
- [110] p. Marchetti, G.M.F. solomon, A.G. Szekely. livingston « molecular separation with organic solvent nanofiltration a critical review » Chem Rev , 114 (2014) 10735-10806.
- [111] D.S. Sholl. R.P. lively. Seven chemical separations : to change the world : purifying mixtures without using heat would lower global energy use, emissions and pollution and open up new routes to ressources, Nature 532 (2016) 435-438.
- [112] I. RIDJALINE, S. BOUALLAK, << contribution à l'étude d'extraction du cérium III par Membrane liquide émulsionnée >>, mémoire de magister, université de Bejaia (2016).

- [113] p. Aïmar, p. Bacchin, A. Maurel, Filtration Membranaire (OI, NF, UF, MFT) -Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, Techniques de l'ingénieur, Référence J2790, (août 2010).
- [114] W. Brahmi, S. Hachemi, Extraction de Cr(VI) par des membranes polymériques à inclusion à base de PVC/Alquat336, Mémoire de master, Université A. Mira, Bejaia (2018).
- [115] S. Bey, Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application. Thèse doctorat. Université A. Mira-Bejaia (2011).
- [116] E. Drioli, A. Criscuoli, et E. Curcio, Membrane contactors: fundamentals, Applications and potentialities, 1 vol. Amsterdam, Elsevier (2006).
- [117] S. Adouane, L. Abidi, Les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide. Mémoire de master, Université A. MIRA.BEJAIA (2020).
- [118] A. Abidi, étude de mécanismes de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode batch. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique, Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra (2014).
- [119] y. Zhou, M-Y. Fang, L. Fengsun, pore de size tailoring from ultrafiltration to nano filtration with PVC-g-PDMA via rapid immersion thermal annealing', journal of membrane science (2019) ISSN :0376-7388.
- [120] A. Bouazizi, S. Saja, B. Achiou, M. Ouammou, J.I. Calvo, A. Aaddane, " Elaboration and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to treatment of industrial wastewater », Applied Clay Science, 132-133 (2016) 33-40 , <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.009>.

- [121] B. Achiou, H. Elomari, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, A. Younssi, S. A. " Aaddan, Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan », *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1) (2016) 196-204 ISSN : 2028-2508.
- [122] A.Ramdani, A. Deratani, & S. Taleb ,Étude comparative de la rétention des sels monovalents par nanofiltration application à une eau naturelle. *Revue Des Sciences de L'eau*, 30 (1) (2017) 65. doi : 10.7202 / 1040065ar.
- [123] J. EMIGY, filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules, Référence W4090 : <http://www.techniques-ingenieur.fr>.
- [124] C. Charcosset, (2012). "1 - Principles on membrane and membrane processes" in *Membrane Processes in Biotechnologies and Pharmaceutics*. Amsterdam, Elsevier, 1–41. [Online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563347000010> (Accessed September 9, 2015).
- [125] Z. F.Cui, Y. Jiang, &, R. W. Field, (2010). *Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. Membrane Technology : A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*, Butterworth–Heinemann, Elsevier, UK, 12. [online] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978185617632300001X> (Accessed May 10, 2013).
- [126] J.C. Remigy and S. Desclaux. *Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Presentation des Membranes et modules. Techniques de l'ingenieur*, (W4090 V1), (2007).
- [127] C. BOUCHARD, P. KOUADIO, D. ELLIS, M. RAHNI, R.E. LEBRUN, *Les procédés À membranes et leurs applications en production d'eau potable*, Vecteur Environnement 33 4 : (2000) 28-38.
- [128] C. CARDOT, *génie de l'environnement : les traitements de l'eau procédés Physicochimiques et biologiques cours et problèmes résolus*, Edition (2005).

- [129] A. HAMIDI, Étude bibliographique sur les techniques de la filtration Membranaire (Consultée le : 02 Octobre 2013) Pp .5-6.
- [130] M.CHABANE, Etude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes (2015) Pp 35-36.
- [131] Y. Bessière, Filtration frontale que membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, thèse de l'université Paul Sabatier_ Toulouse III, (2005).
- [132] L.Adjed, L. Benanoune, Etude de Colmatage des Membranes d'Osmose Inverse du Complexe de cevital-Bejaia, Mémoire de master, Université A. mira – Bejaïa, (2018).
- [133] S.Qazi, Capture post-combustion du dioxyde de carbone en couplant des contacteurs membranaires et liquides ioniques : étude expérimentale, modélisation et simulation. Autre. Université Montpellier (2020) Français. NNT : 2020 MONTG016.
- [134] A. K. Pabby, A. M. Sastre, State of the art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction process, Journal of Membrane Science. 430 (2013) 263-303.
- [135] J.P. Charles, F.Hannane, h.El_moussaoui, a. zegaoui, t.v.v,p. petit, & m. aillierie , faulty PV panel identification using the design of experiments(Doe) method.international journal of electrical power & energy systems 57 (2014) 31-38.
- [136] E. P. BOX George, G. HUNTER William, J. HUNTER Stuart, « Statistics for Experimenters » deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York (2005) 633 pages.
- [137] J. Goupy, Introduction aux Plans d'expériences. Dunod. Paris (2001).
- [138] L.Gendre, A.Savary, B. Soulier, Les plans d'expériences, 2009, page 1.
- [139] M.Hajayech, A.Grigne, Z.Mestiri, I.Hamrit, Optimisation du taux d'absorption des couches Bébé par les plans d'expériences, Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Mahdia, 2007, page 1.

- [140] H. CHIBANE, R. SERRA, and R. LEROY, Mise en œuvre d'une optimisation multi objectif en tournage d'un acier 100C6 : compromis entre qualité de surface et Productivité. 20ème Congrès Français de Mécanique, 28 août/2 sept. 2011-25044 Besançon, France (FR), (2011).
- [141] M. AYAD et Y. BARKA, « MODÉLISATION DES BETONS ORDINAIRES PAR DES PLANS D'EXPERIENCES » p 51 (2013).
- [142] L.TH.M Belkadi, Traitement des margines d'olives par co-precipitation utilisant les plans D'expérience (2016).
- [143] H. Touati, Adsorption de trichlorophénol par une dolomie modifiée [Mémoire de Master]. Université de Mostaganem, Faculté des Sciences et de la Technologie (2019).
- [144] CH. BELGHIT, « CONTRIBUTION A LA FORMULATION D'UN BETON AUTOPPLAÇANT A BASE DE MATERIAUX LOCAUX » : (effet du laitier granulé micronisé sur l'ouvrabilité) (2009).
- [145] Dr S. habib APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES ET RESOLUTION DE PROBLEME D'OPTIMISATION NON LINEAIRE cours University of Relizane.
- [146] A. Dupuy, Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes, L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'environnement (AgroParisTech) (2010).
- [147] A. Pîrnau, M. Bogdan, C.G. Floare, NMR-Spectroscopic characterization of β -cyclodextrin inclusion complex with vanillin, Journal of Physics: Conference series, 182(2009), 012-013.
- [148] A.El Hami, P.Pouget, Les systèmes mécatroniques embarqués 2: Analyse des causes de Défaillances, modélisation, simulation et optimisation, 2e édition, London (2015) page 152.
- [149] H.Hanen, W. Tinsson, Plans d'expérience pour mélange de mélanges. 41èmes Journées de Statistique, SFdS, Bordeaux, Bordeaux, France, France (2009) Ffinria-00386588f

- [150] M. Noordin, V. Venkatesh et al, Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning aisi 1045 steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003.
- [151] W.Tinson, plan d'expérience : constructuins et analyses statistiques, softcover XV (2010) 532.
- [152] F. Announ, K. Chaou, « Modélisation par les plans d'expériences d'un procédé D'oxydation électrochimique du méthylorange sur une électrode de MnO₂/Ti », mémoire de master, université de Bejaia (2018).
- [153] F. D. M. Rodrigues, P. R. Mesquita, L. S. De Oliveira, F. S. De Oliveira, A. Menezes Filho, P. A. D. P. Pereira, & J. B. de Andrade, Development of a headspace solidphase microextraction/gas chromatography–mass spectrometry method for determination of organophosphorus pesticide residues in cow milk. *Microchemical Journal*, 98(1) (2011) 56–61.
- [154] V. D. Silva, V. Simão, A. N. Simão, J. S. Carletto, & E. Carasek , Combination of hollow-fiber-supported liquid membrane and dispersive liquid–liquid microextraction as a fast and sensitive technique for the extraction of pesticides from grape juice followed by high-performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 38(11) (2015) 1959–1968.
- [155] B.Wahadame, Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences, Université de Franche-comte, 2006 page 24.
- [156] H. Ebrahimi-Najafabadi, R. Leardi, & M. Jalali-Heravi, *J. AOAC Int.* 97 (2014) 3–11. <http://dx.doi.org/10.5740/jaoacint.SGEEbrahimi1>.
- [157] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, E.G.P. da Silva, W.N.L. dos Santos, C.M. Quintella, J.M. David, J.B. de Andrade, M.C. Breitkreitz, I.C.S.F. Jardim, & B.B. Neto, (2007) *J. Chromatogr. A* 1158, 2–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.Chroma.2007.03.051>
- [158] R. Leardi, *Anal. Chim. Acta* 652 (2009) 161–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.06.015>
- [159] R.E. Bruns, I.S. Scarminio, & B. de Barros Neto, *Statistical Design-Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2006).

- [160] M.A. Bezerra, E.R. Santelli, P.E. Oliveira, L.S. Villar, & L.A. Escaleira Talanta 76 (2008) 965–977. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- [161] W. Tinsson, Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. Mathématiques et Applications, Vol. 67 2010 Springer.
- [162] S. Nosrati, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim, Desalination 266 (2011) 286–290.
- [163] M. Cobas, M. A. Sanromán, M. Pazos, Bioresource Technol 160 (2014) 166–174.
- [164] C. H. Dong, X. Q. Xie, X. L. Wanga, Y. Zhan, Y. J. Yao, Food and bioproducts processing, 87 (2009) 139–144.
- [165] K. AKKOUCHE, « Développement d'un système Expert pour la réhabilitation des structures endommagées par des séismes ». Thèse de doctorat, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, Disponible.
- [166] K. Sandrine, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. 2004 Thèse N° 39-2004. UNIVERSITE DE LIMOGES 234 (2004).
- [167] D. Lepadatu, Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d'expériences, éléments finis et surface de réponse. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université d'Angers Français. NNT : tel-00338415, (2006).
- [168] R. Linder, les plans d'expériences « un outil indispensable à l'expérimentateur », paris, 2005 page 1-15.
- [169] H. Ebrahimi-Najafabadi, R. Leardi, M. Jalali-Heravi, Experimental design in analytical chemistry-Part I : theory, J. AOAC Int. 97 (2014) 3-11.
- [170] I. YAHIAOUI I, « Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré ». Université A. MIRA – Bejaia, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés.

- [171] H. Semghounia, S. Beya, *, A. Figolib, A. Criscuolib, M. Benamora, E. Drioli, Chromium (VI) removal by Aliquat-336 in a novel multiframe flat sheet membrane contactor, *Chemical Engineering et Process Intensification. Chimiical Enginerin et processing: process Intensification* 147(2020)107765.
- [172] S. Aitali, O. Kebiche-Senhadji and M. Benamor, Performance of an acidic extractant (D2EHPA) incorporated in IM used for extraction and separation of Methylene Blue and Rhodamin B: Article *in* *Membrane Water Treatment* · November 2016 536.
- [173] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, Y.O. Fouad, Liquid–liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant : *Alexandria Engineering Journal* 54 (2015) 77–81.
- [174] K.Turhan, I.Durukan, S. Arda Ozturkcan, Z.Turgut, Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone : *Dyes and Pigments* 92 (2012) 897-901.
- [175] M. L.Astolfi, D. Ginese, R. Ferrante, E. Marconi, A. M.Girelli and S.Canepari, OnLine Separation and Determination of Trivalent and Hexavalent Chromium with a New Liquid Membrane Annular Contactor Coupled to Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Processes* 9 (2021) 536.
- [176] M. Soniya, G. Muthuraman, Comparative study between liquid–liquid extraction and bulk liquid membrane for the removal and recovery of methylene blue from wastewater: *journal of industrial and engennering chemistry* 30 (2015) 266-273.
- [177] G. Muthuraman, Tjoon Tow Teng, Cheu Peng Leh, I. Norli, Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant : *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 363–369

[178] D. Sharmmah, j. Mannuel, Extraction du bleu de méthylène d'une solution aqueuse par Pickering sur membrane liquide d'émulsion utilisant la cellulose comme émulsifiant écologique : études d'optimisation et de modélisation : Water Sci Technol 87 (1) (2023) 174-192.

[179] M. Amini, A. Rahbar-Kelishami *, M. Alipour, O. Vahidi. Supported Liquid Membrane in Metal Ion Separation: An Overview. Journal of Membrane Science and Research 4 (2018) 121-135.

Résumé :

La perte totale du colorant basique (bleu de méthylène) dans l'environnement souligne l'importance de mettre en place des mesures pour minimiser ces impacts. Ce travail s'inscrit dans l'objectif d'étudier l'extraction du bleu de méthylène par un contacteur membranaire à fibre creuse spiralée utilisant le D2EHPA comme extractant. Afin d'optimiser les paramètres du système étudié à savoir la concentration du bleu de méthylène, pH et le débit de la phase aqueuse, un plan factoriel complet à deux niveau a été appliqué. Les résultats ont révélé que pour une efficacité de 94.2797%, les conditions optimales du système sont : une concentration du bleu de méthylène de 10 ppm, un débit de 0,25 ml/s et un pH de 10.

Mots clés : extraction liquide-liquide, contacteur membranaire fibre creuse, bleu de méthylène, D2EHPA.

Abstract :

The total loss of the basic dye (methylene blue) in the environment highlights the importance of putting in place measures to minimize its impacts. This work is part of the objective of studying the extraction of methylene blue by a spiral hollow fiber membrane contactor using D2EHPA as extractant. In order to optimize the system parameters studied, namely the concentration of methylene blue, pH and the flow rate of the aqueous phase, a two-level full factorial design was applied. The results revealed that for an efficiency of 94.2797%, the optimal system conditions are: a methylene blue concentration of 10 ppm, a flow rate of 0.25 ml/s and a pH of 10.

Keywords : liquid-liquid extraction, hollow fiber membrane contactor, methylene blue, D2EHPA.