

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire

PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT

EXTRACTION DU COLORANT CRISTAL VIOLET PAR MEMBRANE
LIQUIDE EMULSIONNÉE ET ÉVALUATION DE LA STABILITÉ DE LA
MEMBRANE PAR OPTIMISATION MÉTHODOLOGIQUE ET
MODELISATION PREDICTIVE VIA UN PLAN D'EXPERIENCE BOX-
BEHNKEN

Présenté par :

BELBEKRI Abdelhamid

GAAS Sara Maria

KOUAS Ouissam Lina

Dirigé par :

ZAMOUCHE Meriem

Grade : MCA

Année universitaire

2022-2023

Session : juin

Sommaire	
Introduction générale	1
Chapitre 01 : Revue bibliographique	
1. Introduction	4
1.1. Historique du traitement des eaux	4
1.2. Diversité des contaminants	5
2. Les colorants	5
2.1. Généralité sur les colorants	5
2.2. Définition des colorants	6
2.3. Classification des colorants	6
2.3.1. Classification selon leur nature	6
2.3.1.1. Colorants naturels	6
2.3.1.2. Colorants synthétiques	6
2.3.2. Classification selon leur structure chimique	7
2.3.2.1. Colorants azoïques	7
2.3.2.2. Les colorants anthraquinoniques	7
2.3.2.3. Colorants indigoïdes	7
2.3.2.4. Colorants xanthènes	8
2.3.2.5. Les phtalocyanines	8
2.3.2.6. Colorants nitrés et nitrosés	8
2.3.2.7. Colorants triphénylméthanes	9
2.3.3. Classification selon leur méthode d'application	9
2.3.3.1. Les colorants directs	9
2.3.3.2. Les colorants réactifs	9
2.3.3.3. Les colorants acides	9
2.3.3.4. Les colorants basiques	9
2.3.3.5. Les colorants dispersés	10
2.3.3.6. Les colorants à mordants	10
2.4. Toxicité des colorants	10
2.5. Le cristal violet	11
2.5.1. Applications du cristal violet	12
3. Exploration des méthodes de traitement des eaux	13
3.1. Les méthodes chimiques	13

3.1.1. Réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	13
3.1.2. L'Ozonation	14
3.1.3. Peroxonation (O_3/H_2O_2)	14
3.2. Les méthodes biologiques	14
3.3. Les méthodes physico-chimiques	14
3.3.1. Coagulation-Floculation	14
3.3.2. Adsorption sur charbon actif	15
3.3.3. Les procédés membranaires	15
4. Généralité sur les procédés membranaires	15
4.1. Définition de la membrane	15
4.2. Différents processus membranaires	16
4.2.1. L'osmose inverse	16
4.2.2. La nanofiltration	17
4.2.3. L'ultrafiltration	18
4.2.4. La microfiltration	19
4.3. Les membranes liquides	20
4.4. Type de membrane liquide	21
4.4.1. Membrane liquides supportée	21
4.4.2. Membrane liquide volumique ou épaisse	21
4.4.3. Membrane liquide émulsionnée	22
4.5. Le procédé de l'extraction par membrane liquide émulsionnée	23
4.5.1. Principe de l'extraction par MLE	23
4.5.2. Mécanisme de l'extraction par MLE	23
4.6. Les émulsions	25
4.6.1. Définition d'une émulsion	25
4.6.2. Types d'émulsions	25
4.6.3. Impact des différents facteurs sur la finesse d'une émulsion	27
4.6.4. Instabilité des émulsions	28
4.6.5. Composition de la membrane liquide émulsionnée	29
4.6.5.1. Le tensioactif	29
4.6.5.2. Le diluant	30
4.6.5.3. Le transporteur	30
4.6.5.4. L'agent de stripping	30

4.7. Les étapes d'extraction par MLE	30
4.8. Les facteurs influençant l'extraction par MLE	31
4.9. Avantages et inconvénients de l'extraction par membrane liquide émulsionnée	31
4.9.1. Les avantages	31
4.9.2. Les inconvénients	32
5. Les Plans d'expériences	32
5.1. Historique des plans d'expérience	32
5.2. Définition des plans d'expériences	33
5.2.1. La réponse	33
5.2.1.1. Le modèle mathématique	33
5.2.2. Les facteurs	34
5.2.2.1. Effet d'un facteur	34
5.2.2.2. Interaction	34
5.3. Types des plans d'expériences	35
5.3.1. Les plans fractionnaires	35
5.3.2. Les plans complets	35
5.3.3. Plans de Box-Behnken	36
5.3.3.1. Propriétés du plan de Box Behnken pour trois facteurs	36
5.4. Une méthodologie pour élaborer un plan d'expériences	37
5.5. Technique d'analyse	37
5.5.1. Analyse de la variance	37
5.5.2. Probabilité P	37
5.5.3. Coefficients de détermination (R^2)	38
5.5.4. Estimation des effets d'interaction	38
5.5.5. Représentation graphique des résultats	38
5.5.5.1. Tracé des moyennes	39
5.5.5.2. Tracé de surface	39
5.6. Logiciels des plans d'expérience	39
Chapitre 02 : Procédure Expérimentale	
1. Introduction	47
2. Matériels et méthodes	47
2.1. Réactifs utilisés	47

2.2. Matériel et verreries	49
2.3. Préparation de solutions	49
2.4. Préparation de l'émulsion	49
2.4.1. Préparation de la phase aqueuse interne	49
2.4.2. Préparation de la phase organique (la membrane)	49
2.4.3. Préparation de l'émulsion	49
2.5. Procédure d'extraction	50
2.6. Procédure d'analyse	50
2.6.1. Longueur d'onde d'absorption maximale	50
2.6.2. Courbe d'étalonnage	51
2.7. Les paramètres considérés pour l'étude de la stabilité de la membrane et l'étude de l'extraction de colorant	52
2.7.1. Effet du type de la phase interne	52
2.7.2. Effet du type de diluant	52
2.7.3. Effet pourcentage de span 80	53
2.7.4. Effet pourcentage de span 80	53
2.7.5. Effet du rapport volumique de la phase interne/phase organique	53
2.7.6. Effet de temps d'émulsification	53
2.7.7. Effet de la vitesse d'agitation	53
2.7.8. Effet du rapport volumique de la phase émulsion/phase externe	53
2.7.9. Effet de la concentration de cristal violet	53
2.7.10. Effet de sels	53
2.7.11. Traitement d'un effluent synthétique par MLE	54
a. Préparation de l'effluent synthétique	54
b. Acide sulfurique sulfate d'argent	54
c. Solution standard de référence de dichromate de potassium	54
d. Solution standard volumétrique de sulfate d'ammonium ferreux (sel de mohr)	54
e. Solution standard de référence de potassium hydrogenophthalate	55
f. L'émulsion et extraction	55
g. Mesure de l'efficacité d'extraction	55
h. Préparation des tubes pour mesure de DCO	55

Chapitre 03 : Etude de la stabilité de l'émulsion :
expérimentale et modélisation

1. Introduction	58
2. Etape de modélisation par plan d'expérience	58
2.1. Les niveaux des paramètres	58
2.2. Ouverture de MINITAB	58
2.3. Détermination du plan	59
2.4. Analyse du plan d'expérience	62
3. Exécution de modélisation	64
3.1. Modèle mathématique	64
3.2. Planbox-behnken	65
3.3. Analyse statistique	66
3.3.1. Analyse de la variance	66
3.3.2. Table ANOVA	66
3.3.3. Validation du modèle	67
3.4. Test de validité des effets et des interactions	67
3.5. Les effets des facteurs principaux	68
3.5.1. Effet de la concentration d'acide phosphorique dans la phase interne	68
3.5.2. Effet du pourcentage de span	68
3.5.3. Effet du rapport phase interne/phase organique	69
3.6. Diagramme des interactions	69
3.6.1. Interaction entre % de span et la concentration d'acide	69
3.6.2. Interaction span/rapport V_{int}/V_{org}	70
3.6.3. Interaction concentration rapport V_{int}/V_{org}	70
3.7. Graphique des contours des réponses	70
3.8. Graphique de la surface de réponse	72
3.9. Optimisation	74
4. Résultats expérimentaux	75
4.1. Effet du pourcentage span 80	75
4.2. Effet de la concentration d'acide phosphorique	76
4.3. Effet du rapport phase interne-phase organique V_{int}/V_{org}	77

5. Comparaison entre les résultats d'optimisation de plan d'expériences et les résultats expérimentaux	77
5.1.Effet du pourcentage de span	77
5.2.Effet du rapport volumique V_{int}/V_{org}	78
5.3.Effet de la concentration d'acide	78
6. Conclusion	78

Chapitre 04 : Extraction de cristal violet par MLE

1. Introduction	80
2. Résultats et discussion	80
2.1.Effet du type de la phase interne	80
2.2. Effet du type de diluant	82
2.3.Effet du rapport phase interne-phase organique	83
2.4. Effet du temps d'émulsification	84
2.5.Effet de la vitesse d'agitation	85
2.6.Effet du rapport Emulsion-Phase externe	86
2.7.Effet de la concentration du colorant	87
2.8.Effet de la présence du sel	88
2.9. Essai d'un rejet synthétique	89
3. Conclusion	91
Conclusion générale	94

Résumé

Ce travail se concentre sur la purification d'une eau contaminée par un colorant en utilisant un procédé simple de conception qui est l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE).

Pour réaliser ce travail deux volets en été suivit l'étude de la stabilité de la membrane par la suite l'utilisation de cette membrane pour l'extraction du cristal violet (CV).

L'étude de la stabilité de la membrane, une étape principale dans les procédés MLE, implique l'optimisation de certains paramètres qui influencent la stabilité et le maintien de l'émulsion. Les paramètres considérés sont la concentration de span80, la concentration d'acide phosphorique (phase interne) et le rapport V_{int}/V_{org} . Les résultats d'optimisation par plan d'expérience divergent de ceux obtenue expérimentalement, et seuls les résultats retenus pour l'étude de l'extraction sont les résultats expérimentaux : un pourcentage massique de Span 80 de 2.5 %, une concentration d'acide phosphorique de 0.1 M et un rapport volumique phase interne/phase organique de 1.25/1.

La deuxième partie, considérée comme la partie fondamentale de ce travail consiste en l'extraction de cristal violet par MLE. Les résultats obtenus révèlent qu'une extraction quasi-totale (97 %) est obtenue avec une concentration d'acide phosphorique de 0,1 M, un pourcentage massique de span 80 de 2.5 %, un temps d'émulsification de 3 minutes, un rapport volumique phase interne/phase organique de 1.25/1, une vitesse d'agitation de 300 tr/min et un rapport volumique émulsion/phase externe de 0.25/2.

Mots Clés : Cristal Violet, Extraction, Membrane Liquide Emulsionnée (MLE), Span 80, stabilité, BOX-Behnken.

Abstract

This work focuses on the purification of dye-contaminated water using a simple process by emulsified liquid membrane (ELM) extraction. This work was carried out in two stages: firstly, the stability of the membrane was studied, and secondly, the membrane was used to extract crystal violet (CV).

The study of membrane stability, a key step in MLE processes, involves optimizing certain parameters that influence emulsion stability and maintenance. The parameters considered are span80 concentration, phosphoric acid concentration (internal phase) and Vint/Vorg ratio. The results of optimization by experimental design diverge from those obtained experimentally, and only the results retained for the study of extraction are the experimental results: a mass percentage of span 80 of 2.5%, a phosphoric acid concentration of 0.1 M and an internal phase/organic phase volume ratio of 1.25/1.

The second part, considered as the fundamental part of this work, consists in the extraction of crystal violet by MLE. The results obtained show that near-total extraction (97%) is achieved with a phosphoric acid concentration of 0.1 M, a span 80 mass percentage of 2.5%, an emulsification time of 3 minutes, an internal phase/organic phase volume ratio of 1.25/1, a stirring speed of 300 rpm and an emulsion/external phase volume ratio of 0.25/2 .

Key words: Cristal Violet, Extraction, Emulsified Liquid Membrane (ELM), Span 80, stability, BOX-Behnken.

الملخص

يتركز هذا العمل على تنقية مياه ملوثة بصيغة باستخدام عملية تصميم بسيطة تسمى استخراج الغشاء السائل المستحلب (MLE).

لتحقيق هذا العمل، تمت متابعة اتجاهين رئيسيين: دراسة استقرار الغشاء ثم استخدام هذا الغشاء لاستخراج الكريستال البنفسجي (CV).

تتضمن دراسة استقرار الغشاء، وهي خطوة رئيسية في عمليات MLE، تحسين بعض المعلمات التي تؤثر على استقرار الاستحلاب. تشمل المعلمات المدروسة تركيز السبان 80، وتركيز حمض الفسفوريك (الطور الداخلي) ونسبة Vint/Vorg. تتباين نتائج التحسين المحسوبة من خلال التصميم التجريبي عن النتائج المحصلة تجريبياً، وتم استخدام النتائج التجريبية فقط لدراسة الاستخراج: تم الاحتفاظ بنسبة كتلية للسبان 80 تبلغ 2.5٪، وتركيز حمض الفسفوريك يبلغ 0.1 مولار، ونسبة حجمية للطور الداخلي/الطور العضوي تبلغ 1/1.25.

الجزء الثاني، الذي يعد الجزء الأساسي لهذا العمل، يتمثل في استخراج الكريستال البنفسجي بواسطة MLE. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الاستخراج يتم بنسبة تقارب الاستخراج الكامل (97٪) مع تركيز حمض الفسفوريك يبلغ 0.1 مولار، ونسبة كتلية للسبان 80 تبلغ 2.5٪، ووقت الاستحلاب يبلغ 3 دقائق، ونسبة حجمية للطور الداخلي/الطور العضوي تبلغ 1/1.25، وسرعة الخلط تبلغ 300 دورة في الدقيقة، ونسبة حجمية للمستحلب/الطور الخارجي تبلغ 2/0.25.

الكلمات المفتاحية: كريستال بنفسجي، استخلاص، غشاء سائل مستحلب (MLE)، سبان 80، ثبات، BOX-Behnken.