

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

ÉLIMINATION DES COLORANTS SYNTHÉTIQUE DES EFFLUENTS AQUEUX PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Présenté par :

BOUGUETAYA Rayene Malak

FILALI Cheima

Dirigé par :

Dr. AIDAOUI Ahleme

Grade: MAB

Année universitaire

2023-2024 Session : juin

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأُدْخِلْنِي

بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ " النمل 19

Nous tenons à remercier en premier lieu notre Dieu de nous avoir donné le courage, la patience et la santé pour pouvoir réaliser ce travail.

Nous n'oublierons certainement pas de témoigner notre gratitude à ceux qui nous ont apporté leur soutien et nous ont permis de faire notre formation.

A Mme AIDAOUI Ahleme notre encadreur, pour son savoir partagé, ses conseils, sa disponibilité et son esprit professionnel grâce auxquels ce travail a pu être complété.

A Mlle ACHOURI Wafa la cheffe de département de génie de l'environnement, merci pour sa grande disponibilité, son soutien, son écoute et ses précieux conseils.

Nous tenons à remercier encore, en particulier, toute l'équipe pédagogique et tous les enseignants de la faculté de génie des procédés.

Enfin, un grand merci à toute personne qui nous a aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Merci

Dédicaces

Je dédie ce travail à

*Mon chère père **BACHIR**, l'homme qui m'a donné tout ce qui peut pour me rendre heureuse et qui je vais tout faire pour lui rendre fière de moi.*

*Ma chère mère **KHERIEF BARIZA** La femme que je suis fière d'appeler maman, qui a fait tous ses efforts pour me rendre heureuse, je t'aime, Mama.*

*Mes grands frères **ILYES** et **YOUCEF** qui m'ont soutenu à tout moment et m'ont donné la force dans cette vie, que Dieu les garde pour moi.*

*Mon chère petit frère **KHALED** qui étant toujours à mes cotes je lui souhaite une vie pleine de succès, bonheur et joie.*

*Ma meilleure amie, **SAFAA**, qui a été un soutien moral durant ce projet et la personne qui me motive et m'encourage dans ma vie, que Dieu vous protège pour moi.*

*Mes chères amies **RANIA** et **IMENE** qui m'ont données le support tout au long de la réalisation de mon travail,*

*Mon binôme et ma chère amie **RAYENE**, qui a été la bougie de mon chemin pendant ce projet, je remercie pour sa patience et sa compréhension au long de ce travail.*

CHEIMA



Je dédie ce travail à

*Mon cher père **HACENE**, qui m'a soutenu dans mes moments de faiblesse, éclairant mon chemin avec ses conseils. Ce mémoire est le fruit de ses efforts ; j'espère qu'il sera fier de moi.*

Que Dieu le protège et lui accorde une longue vie.

*Ma chère mère **BASMA**, source de mon bonheur, qui a tant sacrifié pour moi et qui a toujours été à mes côtés, m'apportant soutien et amour. Que Dieu te garde pour nous.*

*Ma petite sœur **MIRA**, qui a illuminé notre maison par sa venue. Je te souhaite une vie pleine de bonheur et de joie.*

*Ma chère sœur **MAISSA**, qui étant à mes côtés avec tout son cœur dans les moments de faiblesse et de difficulté, Je te souhaite réussite et bonheur. Merci.*

*Mon cher frère **MARWAN**, que Dieu te donne une longue vie pleine de joie et de succès.*

*Mon amie d'enfance et l'amie pour toujours **AMIRA**, fidèle dans toutes les situations, je t'aime.*

*Ma chère amie **ASMA**, qui m'a encouragée, aimée, m'apporte de L'espoir. Merci d'être dans ma vie.*

*Mon binôme et ma chère amie **CHAIMA** et à toute ma famille et à ceux que J'aime, merci à vous.*

RAYENE

Sommaire

Remerciement.....	i
Liste des abréviations.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
INTRODUCTION GENERALE.....	1

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION.....	3
I.2. GÉNÉRALITÉS DES COLORANTS	3
I.2.1. Historique des colorants	3
I.2.2. Définition des colorants	3
I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS	5
I.3.1. Classification chimique	5
I.3.2. Classification tinctoriale.....	8
I.4. COLORANTS ÉTUDIÉS.....	10
I.4.1. Le bleu de méthylène	10
I.4.2. Le méthyle rouge.....	12
I.5. IMPACT DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT.....	13
I.6. TOXICITÉ DES COLORANTS.....	14
I.7. PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DES COLORANTS DES EFFLUENTS AQUEUX.....	14
I.7.1. Traitements Physiques et physico-chimiques	14
I.7.2. Traitements Chimiques	14
I.7.3. Traitemens Biologiques.....	15
I.8. L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	15
I.8.1. Introduction	15
I.8.2. Définition	15
I.8.3. Principe de l'extraction liquide-liquide.....	16
I.8.4. Les solvants organiques	17
I.9. PARAMÈTRES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	19
I.9.1. Coefficient de partage	19

I.9.2. Rendement d'extraction R (%).....	20
I.10. LES FACTEURS INFLUENÇANT L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	20
I.11. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	21
I.11.1. Avantages	21
I.11.2. Inconvénients.	21
I.12. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	21

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1. INTRODUCTION.....	23
II.2. MATÉRIELS ET PRODUITS	23
II.2.1. Produits	23
II.2.2. Matériels	24
II.3. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	25
II.3.1. Préparation des solutions	25
II.4. MÉTHODE D'ANALYSE.....	26
II.4.1. Spectrophotomètre UV visible.....	26
II.4.2. Détermination de la longueur d'onde maximale.....	27
II.4.3. Construction des courbes d'étalonnage	27
II.5. PROCÉDURE DE L'EXTRACTION.....	29

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION	33
III.2. EFFET DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRE	33
III.2.1. Extraction du Bleu de Méthylène	33
III.2.2. Extraction du Méthyle Rouge.....	41
CONCLUSION GENERALE.....	49
BIBLIOGRAPHIE	50
Résumé.....	54

LISTE DES ABREVIATIONS

BM	Bleu de méthylène
MR	Méthyle rouge
ELL	Extraction liquide-liquide
DCM	Dichlorométhane
AE	Acétate D'éthyle
Abs	Absorbance
Vorg	Volume de la phase organique
Vaq	Volume de la phase aqueuse

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1: Structure d'un colorant azoïque.....	5
Figure I- 2: Structure d'un colorant azoïque.....	5
Figure I- 3: Structure d'un colorant indigoïde.	6
Figure I- 4: Structure d'un colorant xanthènes.....	6
Figure I- 5: Structure d'un colorant phtalocyanines.	7
Figure I- 6: Structure d'un colorant nitrés.	7
Figure I- 7: Structure d'un colorant triphénylméthane.	7
Figure I- 8: Bleu de méthylène en poudre.....	10
Figure I- 9: structure du bleu de méthylène.	10
Figure I- 10: Méthyle rouge en poudre.	12
Figure I- 11: structure du méthyle rouge.	12
Figure I- 12: Schéma du processus d'extraction liquide-liquide.	16
Figure I- 13: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.	16
Figure II- 1: Spectres d'absorption des deux colorant (1) BM et (2) pour le MR...27	
Figure II- 2: la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.	28
Figure II- 3: la courbe d'étalonnage de méthyle rouge.....	29
Figure II- 4: les étape de l'extraction liquide-liquide.	30
Figure III-1: Effet du type de solvant sur le rendement d'extraction.	34
Figure III-2: Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction.	35
Figure III- 3: Mécanisme de formation du complexe entre l'acide salicylique et le bleu de méthylène.....	36

Figure III -4: Effet de le temps d'équilibre sur le rendement d'extraction.	37
Figure III- 5: Effet de le concentration initial du BM sur le rendement d'extraction.	38
Figure III- 6: Effet de rapport volumique sur le rendement d'extraction.	39
Figure III- 7: Effet de pH sur le rendement d'extraction.....	41
Figure III- 8: Effet de type du solvant sur le rendement d'extraction de méthyle rouge	42
Figure III- 9: Effet de le temps de contact sur le rendement d'extraction.	43
Figure III- 10 : Effet de de concentration du MR sur le rendement d'extraction. .	44
Figure III- 11: Effet de rapport volumique sur le rendement.	45
Figure III- 12: Effet de ph de la phase aqueuse sur le rendement.	47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I- 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes	4
Tableau I- 2: Classification tinctoriale des colorants.....	8
Tableau I- 3: Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène. .	11
Tableau I- 4: Principales caractéristiques physico-chimiques du méthyle rouge...	12
Tableau I- 5: Applications de l'extraction liquide-liquide.....	22
Tableau II- 1: Les principaux produits chimique utilisés et leur caractérisations. .	23
Tableau II- 2: Appareillage utilisé.....	24
Tableau II- 3: Etape de préparation de la solution mère.....	25
Tableau II- 4: Valeurs de λ_{max} des colorants utilisés.....	27
Tableau III- 1: La variation du rendement de l'extraction en fonction du type de solvant	33
Tableau III- 2: Effet de concentration de sel sur le rendement.	40
Tableau III- 3: La variation du rendement de l'extraction en fonction du type du solvant.....	42
Tableau III- 4: Effet de concentration de sel sur le rendement.	46

Introduction
générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité [1] .

La présence de colorants dans les eaux constitue un enjeu environnemental important qui impacte les écosystèmes aquatiques et la santé des individus. Il arrive fréquemment que les colorants, largement employés dans différentes industries comme le textile, soient rejetés dans les cours d'eau sans être traités correctement. On reconnaît ces produits chimiques pour leur capacité à résister à la dégradation biologique, leur toxicité et leur capacité à perturber les écosystèmes aquatiques.

Diverses méthodes ont été utilisées pour éliminer les colorants de solutions aqueuses.

Les méthodes largement utilisées comprennent l'adsorption, la coagulation, la dégradation photo catalytique, le traitement à l'ozone, l'électro Fenton et le traitement à l'hypochloritement. Les méthodes physiques sont non destructives et simplement transférer les polluants d'un milieu à un autre, donnant ainsi un traitement secondaire. Les méthodes chimiques ne sont pas économiquement viables en raison du dosage élevé et production d'une grande quantité de boues.

Ces dernières années, une grande attention s'est portée sur les méthodes de séparation telle que l'extraction par solvant ou l'extraction liquide-liquide et membrane liquide. L'extraction liquide-liquide est basée sur le principe selon lequel un soluté peut se distribuer dans un certain rapport entre les solvants non miscibles et le processus de fusion dépend de son taux de transfert de masse. Les avantages de l'extraction liquide-liquide incluent un débit élevé, une facilité d'opération automatique et de mise à l'échelle et de haute purification [2] .

Ce mémoire a donc pour objectif d'étudier l'élimination des colorants synthétique des polluants très dangereux sur la santé et sur l'environnement à partir d'un milieu aqueux par la technique d'extraction liquide-liquide. Ainsi que l'étude de quelques paramètres liés à l'opération de l'extraction liquide-liquide pour optimiser l'opération. On a choisi dans cette étude le bleu de méthylène comme un colorant cationique et le méthyle rouge comme un colorant anionique.

Le mémoire présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

- ✓ Une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, trois chapitres et une conclusion générale.
- ✓ Le 1er chapitre intitulé revue bibliographique divisé en deux parties. Dans la première partie nous avons donné une généralité sur les colorants et puis une description sur les colorants utilisés. Dans la deuxième partie nous avons englobé tout ce qui concerne l'opération d'extraction (sa définition, ses avantages et inconvénients et ses applications...) et les solvants organiques.
- ✓ Une présentation des principaux produits utilisés, ainsi que le mode opératoire et les méthodes d'analyses feront l'objet du 2ème chapitre.
- ✓ Dans le chapitre 3, nous serons présentés les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.
- ✓ Finalement, une conclusion générale de l'étude complètera ce mémoire.

Chapitre I

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Ce chapitre se concentre sur les bases d'une étude bibliographique portant sur les généralités des colorants, leur toxicité et leur impact sur l'environnement dans sa première partie. Nous explorerons également les différentes méthodes de traitement visant à éliminer ces substances nocives. La deuxième partie de ce chapitre se concentre sur le principe de l'extraction liquide-liquide, ainsi que ses paramètres et applications industrielles.

I.2. Généralités des colorants

I.2.1. Historique des colorants

L'histoire des colorants naturels remonte aux débuts de l'humanité, où ils ont été utilisés dans diverses applications, telles que la peinture et la teinture du papier etc.,

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856, lorsque le chimiste anglais William Henry Perkin a accidentellement découvert la première matière colorante synthétique, "la mauvéine", en tentant de synthétiser la quinine artificielle pour traiter la malaria. Cette découverte a ouvert la voie à la production de colorants synthétiques, qui ont progressivement remplacé les colorants naturels grâce à la compréhension de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé.

Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques avaient presque entièrement supplanté les colorants naturels, avec une production mondiale estimée à plus de 800 000 tonnes par an, et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes par an, est rejetée lors des étapes de fabrication et de coloration des tissus [3].

Aujourd'hui, on dénombre environ 800 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40 000 dénominations commerciales [4].

I.2.2. Définition des colorants

Les colorants sont des produits qui peuvent teindre une substance de manière durable. Ils absorbent les rayonnements lumineux dans une gamme de longueurs d'onde allant de 380 à 750 nanomètres [5].

Une molécule colorée se caractérise par la présence de groupements atomiques insaturés, signifiant qu'elle contient une ou plusieurs liaisons doubles. Ces groupements atomiques sont responsables de la couleur des colorants et sont appelés les groupements chromophores, comprenant notamment des groupes aromatiques conjugués avec des liaisons π , ainsi que des liaisons non liantes (électrons n) ou des complexes de métaux de transition [3].

Les molécules ne comportant que des groupements chromophores ne sont pas considérées comme des colorants, mais plutôt comme des chromogènes car les chromogènes peuvent absorber la lumière dans le spectre visible mais ne sont pas nécessairement capables de colorer un matériau durablement [6].

Le groupement auxochrome contribue au déplacement de l'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées dans le spectre visible.

En général, les colorants sont composés d'un mélange de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, de l'anthracène, etc [7]).

Tableau I- 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [8].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH₂)
Carbonyle (>C=O)	Amine secondaire (-NHR)
Nitro (-NO₂)	Amine tertiaire (-NR₂)
Nitroso (-N=O)	Hydroxy (-OH)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxy (-OR)
Vinyl (-CH=CH-)	Donneur d'électrons (-Cl)

I.3. Classification des colorants

La classification des colorants les plus usuels est celle du « couleur Index » qui liste la majorité des colorants sur le marché. Il y a deux systèmes de classification complémentaires classification selon leur structure chimique, et selon le domaine d'application [8].

I.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

✚ Les colorants azoïque

Les colorants azoïques sont caractérisés par l'existence du groupe fonctionnel azo (-N=N-) qui relie deux groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Il s'agit de composés aromatiques ou pseudo-aromatiques, généralement basés sur le squelette de l'azobenzène, qui sont reliés par un groupe chromophore azo [3].

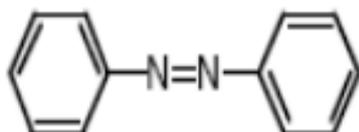


Figure I- 1 : Structure d'un colorant azoïque [4].

✚ Les Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques occupent une place significative sur le marché, juste après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, met en évidence un chromophore constitué d'un noyau quinonique auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amines [1,3].

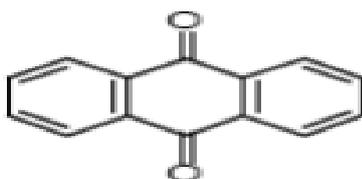


Figure I- 2 : Structure d'un colorant azoïque [4].

✚ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo, dont ils sont dérivés. Les variantes sélénées, sulfurées et oxygénées de l'indigo bleu entraînent des déplacements hypsochromes significatifs, produisant une gamme de couleurs allant de l'orange au turquoise [1,3].

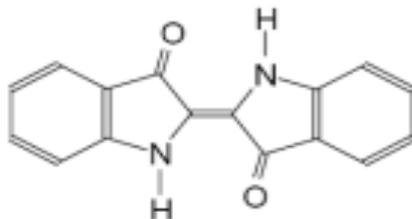


Figure I- 3 : Structure d'un colorant indigoïde [4].

✚ Les colorants xanthènes

Ces colorants ont une fluorescence intense. La fluorescéine est la substance la plus connue. Malgré le fait qu'ils ne soient pas souvent utilisés en tant que teinture, leur capacité de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie [1,3].



Figure I- 4 : Structure d'un colorant xanthènes [4].

✚ Les colorants phtalocyanine

Ils sont basés sur un atome central de cuivre et ont une structure complexe. Le dicyanobenzène réagit avec un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) pour produire les colorants de ce groupe [9].

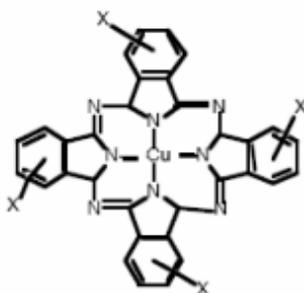


Figure I- 5 : Structure d'un colorant phtalocyanines [4] .

✚ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants sont relativement anciens et sont très peu nombreux. En raison de leur faible coût et de la simplicité de leur structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂), en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés), ils sont toujours utilisés [9] .

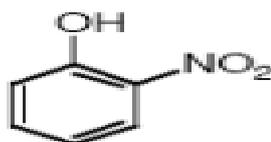


Figure I- 6 : Structure d'un colorant nitrés [4] .

✚ Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes sont des dérivés de l'hydrocarbure triphénylméthane. Les colorants triphénylméthanes acides, qui contiennent au moins deux groupes SO₃H, sont utilisés pour teindre les fibres de laine et de soie. Ceux qui ne contiennent qu'un seul groupe SO₃H sont utilisés comme indicateurs, comme la phénolphtaléine [10] .

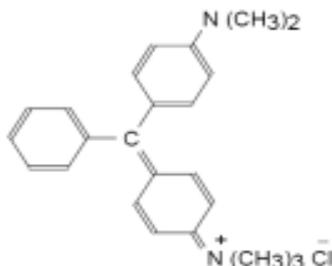


Figure I- 7: Structure d'un colorant triphénylméthane [4] .

I.3.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [11] .

Tableau I- 2 : Classification tinctoriale des colorants.

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations
Réactifs	Une présence de groupes chromophore provenant principalement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone, ce qui permet de créer une liaison covalente solide avec les fibres solubles dans l'eau.	Cellulosiques Coton, lin, laine, Soie. Certains polyamides.
Colorants à mordant	Nécessité d'un traitement associé avec un sel métallique pour former une combinaison solide .	Laine Polyamides
Colorants de cuve	Colorants insolubles sont appliqués sous forme soluble réduite, puis réoxydés après absorption par les fibres en forme insoluble.	Cellulosiques
Directs	Capables de former des charges positives ou négatives,	Cellulosique

	<p>attirées électrostatiquement par les charges des fibres.</p> <p>- Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton).</p> <p>- Prix modéré, facilité d'application et faible solidité dans les traitements de lavage.</p>	Soie
Acides ou anioniques	<p>Les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) peuvent être teintées grâce à leur affinité élevée aux fibres textiles .</p> <p>solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates.</p>	Soie,laine, poils (mohair,cachemire...)
Basiques ou cationiques	<p>solubles dans l'eau (En tant que sels d'amines organiques)</p> <p>forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres.</p> <p>une faible résistance à la lumière.</p>	Acryliques

Dispersés	Très insolubles dans l'eau ; - Appliquer sous forme de fine poudre dans le bain de teinture.	Polyester Acétate, triacétate de cellulose Polyamides
------------------	--	---

I.4. Colorants étudiés

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène et du méthyle rouge.

I.4.1. Le bleu de méthylène

❖ Définition du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un dérivé du phénothiazine [12] et un colorant cationique (basique) [13], le bleu de Méthylène se présente sous forme de poudre vert foncé. Il peut être hydraté sous différentes formes : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, avec la forme la plus courante étant le trihydraté. En raison de sa structure moléculaire stable, il est souvent utilisé comme modèle de contaminant organique [12].



Figure I- 8 : Bleu de méthylène en poudre.

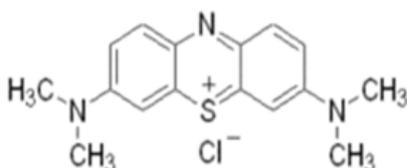


Figure I- 9 : structure du bleu de méthylène [12].

Tableau I- 3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène [13] .

Propriétés	Description
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C. I.)
Couleur index	52015
Appellation chimique	chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium
Famille	Colorant basique (cationique)
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20 °C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	3
pKa	3.8
λ_{max} (nm)	665-662

❖ Utilisation du bleu de méthylène

Le méthylène bleu est couramment employé dans différents secteurs tels que la chimie, la médecine, l'art dentaire et le secteur des colorants. Il peut être utilisé de différentes manières :

- Un anti-inflammatoire, un anti-rhumatismal.
- Coloration de coton, le bois, la soie et le papier [13] .
- Une combinaison de limiteur optique et d'un polymère permet de protéger les yeux contre les lasers intenses.
- Un actif photosensibiliseur utilisé pour traiter les tumeurs malignes [12] .
- Méthode particulière pour traiter une méthémoglobinémie toxique.

I.4.2. Le méthyle rouge

❖ Définition du méthyle rouge

Le Rouge de Méthyle (CI Rouge Acide 2), un colorant azoïque anionique, C'est un colorant à cristaux rouge. En chimie, cet indicateur coloré est utilisé pour détecter la présence d'un milieu acide, où il prend une teinte rouge, ou d'un milieu basique, où il prend une teinte jaune orangé ou jaune. Le méthyle rouge est utilisé pour les titrations acido-basiques [15] .



Figure I- 10 : Méthyle rouge en poudre.

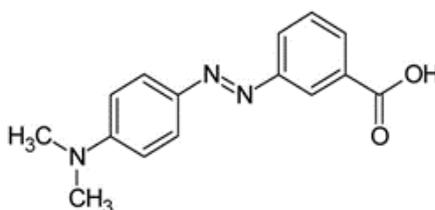


Figure I- 11 : structure du méthyle rouge [14] .

Tableau I- 4 : Principales caractéristiques physico-chimiques du méthyle rouge [16] .

Propriétés	Description
Dénomination	Le rouge de méthyle , rouge acide 2 (C.I)

Appellation chimique	acide diméthylamino-4 phénylazo-2 benzoïque
Couleur index	13020
Famille	colorants anionique
Formule brute	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂
Masse molaire (g/mol)	269,304
Point de fusion (°C)	178 à 182 °C
pH	4,4 à 6,2
pKa	5
λ_{max} (nm)	427- 437

❖ Utilisation du méthyle rouge

- Le colorant méthyl rouge a été utilisé dans la teinture textile et l'impression sur papier [15].
- Coloration en microbiologie pour différencier les types de cellules microbiennes dans les échantillons biologiques [16].
- Marquage en histologie pour marquer spécifiquement certaines structures cellulaires.
- Indicateur dans l'industrie textile pour surveiller le pH de la solution de teinture [16].
- Agent de marquage en recherche dans diverses expériences et études.

I.5. Impact des colorants sur l'environnement

Les colorants présent dans l'eau, contribuent aux problèmes de pollution liés à la reproduction d'une quantité non négligeable d'eau usée chargée en colorants résiduels, qui sera responsable d'eutrophisation et de perturbation de la vie aquatique qui en conséquence représente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [8].

I.6. Toxicité des colorants

L'étude de la toxicité des colorants a été menée, mettant en évidence leur influence sur différents organismes, tels que les poissons, les algues, les bactéries et les mammifères.

les colorants basiques, notamment ceux de la famille du triphénylméthane, sont les plus nocifs pour les organismes aquatiques, tandis que les poissons semblent sensibles aux colorants acides [17]. Il est essentiel de prendre conscience des risques potentiels pour la santé humaine, tels que les réactions allergiques et dermatologiques[18]. Les travailleurs ont été confrontés à une augmentation des cancers de la vessie en raison de leur exposition prolongée aux colorants azoïques dans l'industrie textile.

Il est possible que la diminution des colorants azoïques entraîne la production d'acides aromatiques mutagènes et cancérigènes, tandis que la toxicité varie en fonction de la structure moléculaire et de la localisation des substituants. Les colorants azoïques sulfonés sont moins toxiques pour le système génétique et cancérigène que leurs homologues non sulfonés [19].

Il est donc essentiel de procéder à un traitement efficace des eaux résiduaires contenant des colorants afin de prévenir leur impact environnemental néfaste.

I.7. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux

Les procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux dans les industries textiles se divisent en trois types [20].

I.7.1. Traitements Physiques et physico-chimiques

- ✚ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- ✚ Adsorption (sur charbon actif).
- ✚ Osmose inverse, filtration.
- ✚ Extraction liquide-liquide[2][21][14][22].

I.7.2. Traitements Chimiques

- ✚ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- ✚ Réduction (Na₂S₂O₄).
- ✚ Méthode complexométrique.
- ✚ Résine échangeuse d'ions.

I.7.3 Traitement Biologiques

- ✚ Traitement aérobie.
- ✚ Traitement anaérobie.

I.8. L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.8.1 Introduction

La séparation de phase implique le transfert de substances d'une phase à un autre. Lorsque deux phases sont mises en contact, elles ont tendance à échanger leurs constituants jusqu'à ce que la composition de chaque phase atteigne une valeur constante et lorsque cet état est atteint, les phases sont dites en équilibre. La composition en équilibre de deux phases est habituellement différente l'une de l'autre et cette différence permet de séparer les mélanges par distillation, extraction et autres procédés de mise en contact de phase [23].

L'extraction liquide-liquide est un processus par lequel une substance chimique est transférée d'une phase liquide à une autre par contact entre ces deux phases non miscibles. L'extraction consiste à faire transférer le soluté de la phase aqueuse vers la phase organique [24].

I.8.2. Définition

L'extraction liquide-liquide est un procédé physique qui consiste à séparer un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. D'autre part, elle permet de transférer le soluté d'une phase liquide (L_0) vers une autre phase liquide non miscible (S_0), est une opération de transfert de matière sans transfert de chaleur [25].

L'extraction liquide-liquide est utilisée pour séparer des azéotropes et des composés à point d'ébullition très proches. Elle peut engendrer des économies d'énergie et est réalisable à des températures basses ou modérées ce qui la rend précieuse pour la récupération des produits thermiquement sensibles [26].

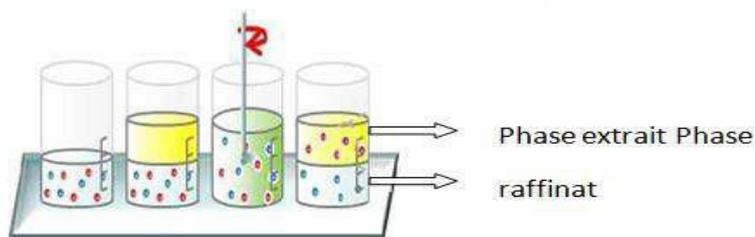


Figure I- 12 : Schéma du processus d'extraction liquide-liquide[27].

I.8.3. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases «ampoules, colonnes, mélangeurs». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation.

Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [28] .

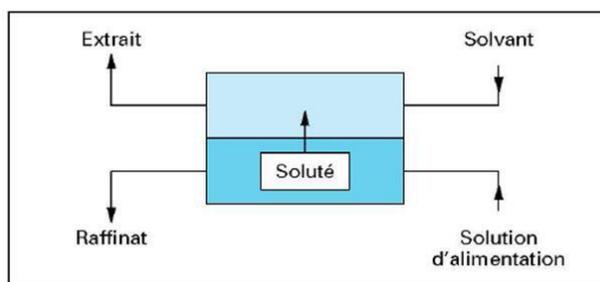


Figure I- 13 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide[29] .

I.8.4. Les solvants organiques

❖ Définition

Les solvants organiques sont les composés chimiques ayant une structure moléculaire à base de carbone. Ceux-ci sont largement utilisés pour dissoudre des matériaux afin de créer une solution, ou même dans l'extraction d'un matériau à partir d'un autre matériau. En général, un solvant fait référence à la substance capable de dissoudre toute autre substance. Mais, étant à base de carbone, tous ces solvants ont des atomes de carbone dans la structure des composés.

Leur structure moléculaire d'un solvant organique contient toujours un atome de carbone et certains ont des atomes d'hydrogène. Ces solvants sont principalement classés en fonction de leurs structures moléculaires en tant que solvants naturels et synthétiques [30]. Le solvant joue un rôle transitoire en facilitant un processus ou en réalisant une tâche pour être ensuite évacué du procédé. Les solvants sont ainsi utilisés pour extraire (p. ex. industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique et alimentaire), dissoudre (p. ex. dégraissage) et suspendre (p. ex. peintures) des substances généralement insolubles dans l'eau ou pour modifier les propriétés physiques d'un matériau (p. ex. diluant) [31].

❖ Classification

Il n'existe pas de classement officiel des solvants. Ceux-ci peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques : hydrocarbures aromatiques, alcools, esters, cétones, éthers...[32].

• Solvants protiques et polaires

Ces solvants peuvent former des liaisons H, possèdent un fort moment dipolaire (μ élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau. Citons comme exemple l'acide formique ou les autres acides carboxyliques. Ce sont des solvants utilisés lors de back-extraction.

• Solvants aprotiques et dipolaires

Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons H, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant. Ce sont par exemple l'acétonitrile, l'acétone ou le diméthylsulfoxyde.

- **Solvants aprotiques et apolaires**

Ces derniers ne forment pas de liaison H, présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles, toluène ou tétrachlorure de carbone.

- **Solvants aprotiques et peu polaires**

Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons H.

On retrouve dans cette famille l'éther, le Thio-éther ou le tétrahydrofurane. Ces deux dernières familles de solvants seront préférentiellement utilisées en extraction liquide-liquide. D'autres classifications sont disponibles, comme celle de Rohrschneider et Snyder qui Hildebrand selon les solubilités.

- ❖ **Utilisation**

Un solvant organique désigne tout composé organique utiliser seul ou en association avec d'autres agents, sans subir de modification chimique, pour dissoudre des matières premières, des produits ou des déchets, ou utilisé comme agent d'extraction (extraction des principes actifs à base de plantes) et de séparation analytique ou préparative.

Au XIXe siècle, l'industrie a développé de nouveaux solvants. Avec eux, les chercheurs ont isolé des espèces chimiques de certaines plantes pour en faire le principe actif de médicaments (un anti-inflammatoire venant de la reine des prés, un anticancéreux).

Les solvants servent comme milieux réactionnels, agents de nettoyage pour dissoudre des salissures, ou comme dissolvant, disperser, correcteur de viscosité, correcteur de tension superficielle, plastifiant ou agent protecteur, adjuvants et diluants (peinture, vernis, encres, colles, pesticides), dégraissants (le perchloroéthylène qui est utilisé pour le nettoyage à sec), purifiants (parfums, médicaments), décapants (élimination des peintures, vernis, colles), support pour le conditionnement, le transport et la mise en oeuvre de cosmétiques, peintures et encres [31].

- ❖ **Choix du solvant**

Le choix du solvant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico chimiques ;

cependant il est impératif que le solvant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer[33][34] :

- ✓ Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- ✓ Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- ✓ Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique du solvant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- ✓ Une viscosité faible moins que 3 mPa.s , la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière ;
- ✓ La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact moins efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.
- ✓ Une stabilité physico-chimique, le solvant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou de pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- ✓ Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. Le solvant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seuls les solvants les moins volatils sont utilisés dans un appareillage ouvert.

I.9. Paramètres de l'extraction liquide-liquide

I.9.1. Coefficient de partage

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de miscibilité d'un soluté entre deux phases. Le coefficient de distribution que l'on note K se définit comme un paramètre expérimental à une température donnée, qui exprime le rapport molaire ou massique d'un soluté entre ces deux phases. Ce paramètre K mesure l'affinité du soluté pour les deux phases

et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration de soluté, température, pH et composition de solvant. Ce coefficient est donné par l'expression mathématique suivante :

$$K = \frac{C^E}{C^R} \quad (\text{I.1})$$

Où :

C^E : la concentration du soluté dans l'extrait.

C^R : la concentration du soluté dans le raffinat.

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en œuvre est relativement complexe. Parmi les contraintes, il faut choisir les solvants qui donnent les meilleures performances en matière d'extraction. Le choix du solvant est primordial souvent délicat.

Il devra assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés favorables du point de vue de la cinétique du transfert de matière, de la sécurité d'emploi et de l'économie. Une grande sélectivité est souvent souhaitable [35] .

1.9.2. Rendement d'extraction R (%)

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par le taux de cette espèce extraite par la phase d'extraction et s'exprime en pourcentage (%). Le rendement d'une extraction R, est la fraction de la quantité totale d'un élément dans un volume de la solution initiale qui est passé dans un volume de la solution d'extraction.

$$\text{Rendement d'extraction } R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{I.2})$$

Où:

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la phase aqueuse.

C_t : la concentration du soluté dans le raffinat .

1.10. Les facteurs influençant l'extraction liquide-liquide

Beaucoup de facteurs indépendants de la nature du solvant sont susceptibles d'influencer l'extraction du soluté, parmi ces facteurs :

- La variation du pH.
- La concentration de la phase aqueuse.

- Le rapport volumique.
- L'effet de sel.
- Le temps de décantation du mélange des deux phases.

I.11. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

I.11.1. Avantages

- Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple séparation paraffiniques/aromatique dans l'industrie pétrolière.
- Sélectivité, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de production de pyridine anhydre.
- Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines)
- Cas de produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination du phénol dans des effluents aqueux [36] .

I.11.2. Inconvénients.

- Nécessite de grands volumes de solvants
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- Difficile à automatiser [24] .

I.12. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide.

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie alimentaire, pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique,... Le tableau ci-dessous donne une vue schématique des différentes applications dans les industries.

Tableau I- 5 : Applications de l'extraction liquide-liquide[34].

Industrie	Applications
Pétrochimique	<ul style="list-style-type: none"> • Production d'aromatiques. • Purification du pétrole. • Alkylation.
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Synthèse de polymères, fibres, pesticides, herbicides.
Alimentaire et Pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des antibiotiques et vitamines. • Purification des produits génétiques.
Métallurgique	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération et purification des métaux.
Nucléaire	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement des déchets.
Environnementales	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement des eaux polluées. • Récupération et recyclage de sous-produits.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1. Introduction

Nous présentons dans cette partie les équipements et les produits chimiques utilisés, la méthode d'extraction liquide-liquide sera également décrite, ainsi que le protocole expérimental et la méthode d'analyse utilisée.

II.2. Matériels et produits

II.2.1. Produits

Les produits utilisés dans cette expérience sont regroupés dans le tableau II-1:

Tableau II- 1 : Les principaux produits chimique utilisés et leurs caractérisations.

Produits	Formule chimique	Masse molaire(g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	319,85	1,03
Méthyle rouge	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	269,3	0,791
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	1,33
Xylène	C ₈ H ₁₀	106,17	0,86
acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	0,902
cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,16	0,779
acide salicylique	C ₇ H ₆ O ₃	138,12	1,44
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,08	1,84
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	2,16
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	2,13

II.2.2. Matériels**❖ Les verreries**

- ❖ Fiole jaugée (1L).
- ❖ Fiole jaugée (100 mL).
- ❖ Bécher.
- ❖ Pipette graduée et pro-pipettes.
- ❖ Verre de montre.
- ❖ Tubes.

- ❖ Barreaux magnétiques.
- ❖ Entonnoir.
- ❖ Ampoule à décanter.
- ❖ Spatule.
- ❖ Pissette.

❖ Appareillage**Tableau II- 2 : Appareillage utilisé.**

Appareils	Marque	Photo
Balance électronique	KERN	
Agitateur magnétique chauffant	DIAB OS40 - PRO	
pH mètre	JENWAY	
Spectres d'absorption en UV-visible	SHIMADZU UV-161	

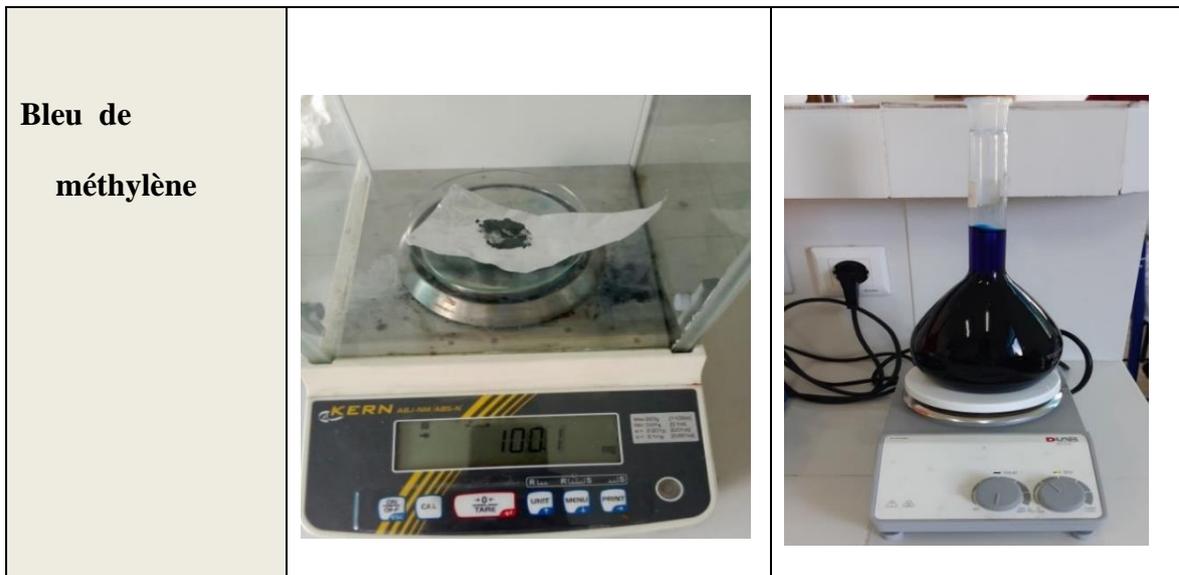


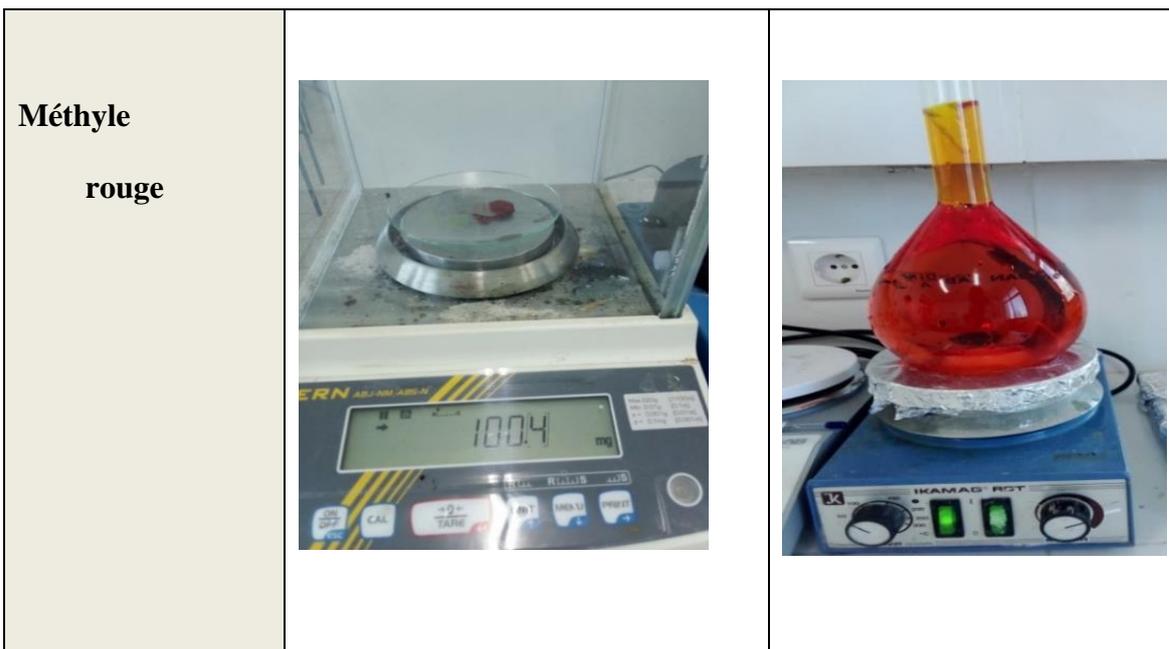
II.3. Méthodologie expérimentale

II.3.1. Préparation des solutions

À l'aide d'une balance, on mesure une masse de 100 mg de colorant (bleu de méthylène et méthyle rouge) en poudre. Cette poudre est ensuite ajoutée dans une fiole jaugée de 1000 ml, que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Pour obtenir une solution mère de concentration 100 mg/L, la solution est bien agitée et laissée reposer pendant 2 heures avec un préchauffement si nécessaire. Les étapes de la préparation sont résumées dans le tableau II-3.

Tableau II- 3 : Etape de préparation de la solution mère.





A partir de la solution mère on prépare une série de huit solutions dont les concentrations sont inférieures à la concentration initiale. On prélève un volume de V_m de solution mère de concentration C_m . La solution fille sera ensuite préparée dans une fiole de volume V_f et sa concentration sera C_f .

II.4. Méthode d'analyse

II.4.1. Spectrophotomètre UV visible

La spectrophotométrie est méthode analytique quantitative consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique dans une solution, plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert [37] .

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

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{II.3})$$

Avec :

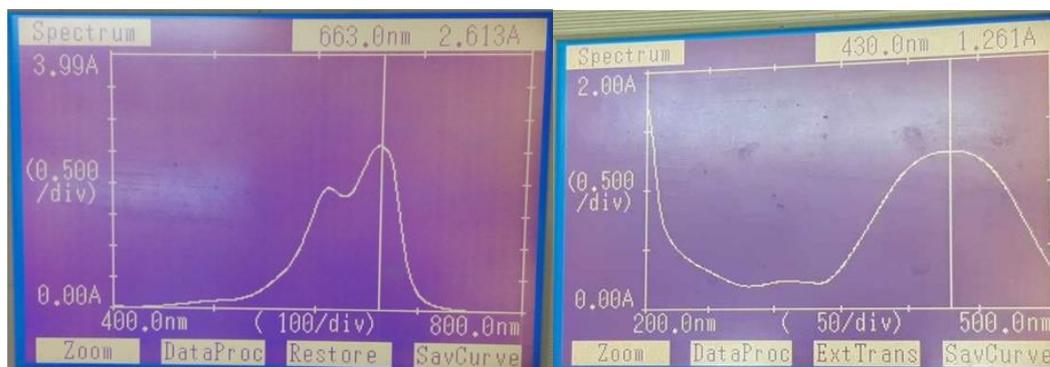
C : Concentration molaire de l'analyte en (mol/L).

L : Épaisseur de la cuve à échantillon en (cm).

E : Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction en (L/mol.cm).

II.4.2 Détermination de la longueur d'onde maximale

Pour la détermination de la longueur d'onde maximale, où l'absorbance la plus élevée, un balayage spectral a été réalisé entre 400 et 800 nm sur un échantillon de bleu de méthylène et de méthyle rouge à 10 mg/L. Les figures ci-dessous illustrent les spectres dans le domaine visible pour ces deux colorants.



(1)

(2)

Figure II- 1 : Spectres d'absorption des deux colorant (1) BM et (2) pour le MR.

Les absorbances maximales correspondants au pic ont été obtenue pour les valeurs de λ_{\max} sont regroupés dans le tableau II-4 :

Tableau II- 4 : Valeurs de λ_{\max} des colorants utilisés.

Colorant	λ_{\max} (nm)
Bleu de méthylène	663
Méthyle rouge	430-520

II.4.3 Construction des courbes d'étalonnage

Les résultats précédents nous ont permis de tracer les courbes d'étalonnage pour les deux colorants afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi

de Beer-Lambert est respectée. L'étalonnage est effectué à l'aide des solutions de différentes concentrations préparées à partir d'une solution mère à 100mg/l et sous des conditions opératoires (température ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) et pression atmosphérique) , pour chaque colorant.

Les figures II-3 et II-4 présentent les courbes d'étalonnage obtenues expérimentalement. Les droites passent par l'origine ($R^2=1$), ce qui signifie que la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant est conforme à la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration étudié.

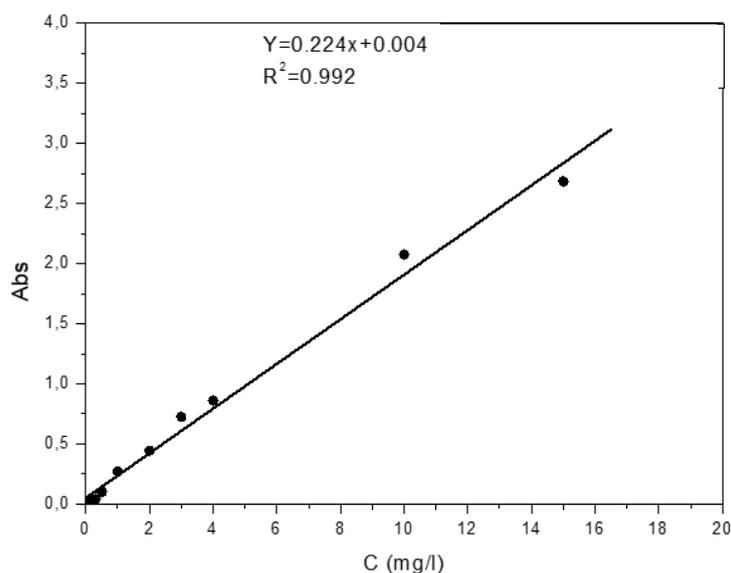


Figure II- 2 : la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

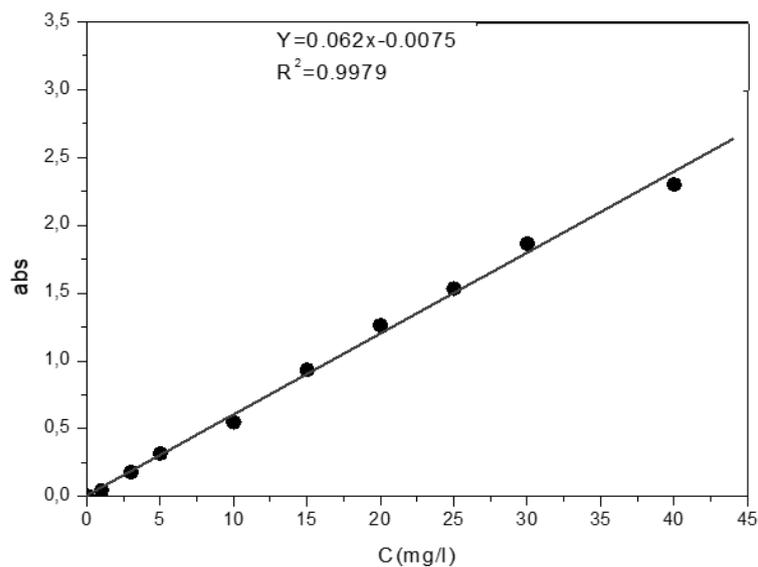


Figure II- 3 : la courbe d'étalonnage de méthyle rouge (à pH=9.4).

II.5. Procédure de l'extraction

Une étude est menée sur l'extraction des colorants à partir d'une solution aqueuse. Dans cette étude, un volume de la solution aqueuse est mis en contact avec un volume équivalent de la solution organique. Après agitation, le mélange est transféré dans une ampoule pour décantation pendant 15 minutes. Une fois la décantation terminée, des volumes de la phase aqueuse sont récupérés pour être dosés par spectrophotométrie UV.

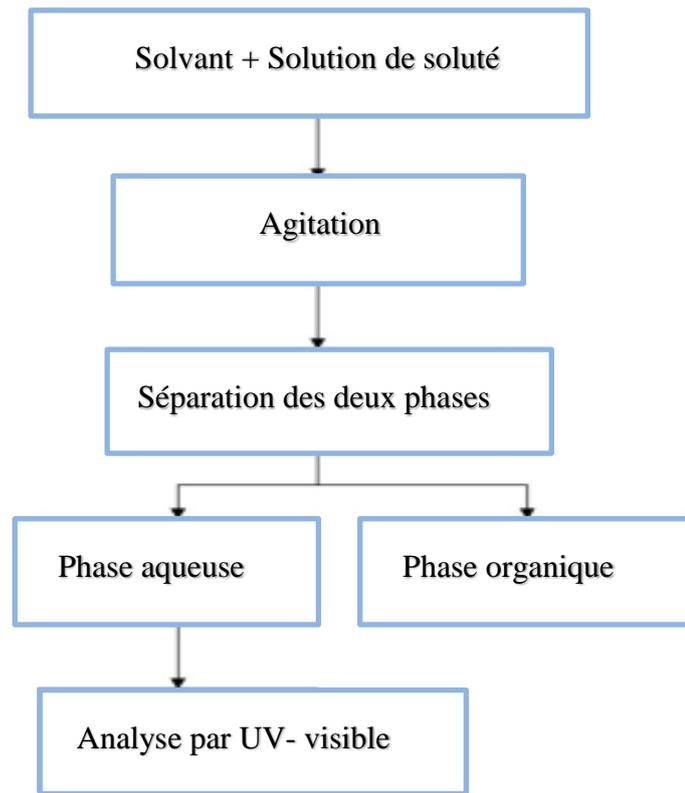


Figure II- 4 : les étapes de l'extraction liquide-liquide.

Différents paramètres sont étudiés dans le but de rechercher les conditions optimales pour déterminer le rendement le plus élevé d'extraction pour chaque colorant. Ce rendement est déterminé par la relation :

$$\text{Rendement d'extraction } R(\%) = \frac{C_{\text{initiale}} - C_{\text{finale}}}{C_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :

C_{initiale} : La concentration initiale du soluté dans la phase aqueuse.

C_{finale} : La concentration finale du soluté dans la phase aqueuse.

D'autre part, le coefficient de partage (K) est également un critère crucial. Il est défini par la relation suivante :

$$K = \frac{C^E}{C^R} \quad (\text{II.2})$$

Où :

C^E : La concentration du colorant dans la phase organique.

C^R : La concentration du colorant dans la phase aqueuse.

L'influence du type du solvant

L'étude est réalisée avec quatre solvants (le cyclohexane, le dichlorométhane, le xylène et acétate d'éthyle). On ajoute un volume de 10 ml d'une solution aqueuse de concentration $C_0=10$ mg/L à 10 ml de chaque solvant. Les béchers contenant les mélanges sont agités pendant 10 minutes, puis décantés dans des ampoules à décanter pendant 15 minutes. Ensuite, la phase aqueuse est récupérée et dosée par spectrophotométrie UV-visible.

Le choix final du solvant dépend de plusieurs paramètres tels que la miscibilité, stabilité chimique.

Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier ce paramètre, dans un bécher, nous introduisons 10 ml de solution aqueuse de différentes concentrations de colorant, variant de 10 mg/L à 100 mg/L. Ensuite, nous ajoutons 10 ml de solution organique (solvant + extractant).

Le mélange est mis sous agitation pendant 10 minutes, suivi d'une décantation de 10 minutes. Ensuite, on dose la phase aqueuse récupérée par spectrophotométrie UV-visible.

Effet du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps optimal pour obtenir un rendement maximal, nous introduisons 10 ml de solution aqueuse et 10 ml de solution organique.

Le mélange est ensuite agité pendant 10 minutes, puis laissé à décantation pendant une durée de temps variant de 5 à 20 minutes. Une fois les deux phases séparées, on dose la phase aqueuse par spectrophotométrie UV-visible.

Effet du rapport (V_{aq} / V_{org})

Pour étudier ce paramètre, on utilise 10 ml de solution organique et différents volumes de la solution aqueuse, de 10 ml à 100 ml (ratio de 1:1 à 10:1). Les deux phases sont agitées pendant 10 minutes, puis laissées en décantation pendant un temps déterminé puis on dose la phase aqueuse récupérée par spectrophotométrie UV-visible.

✚ Effet de pH initial

Dans le but de déterminer le pH optimal pour l'étude. Dans un bécher, on y ajoute 10 ml de solution organique et 10 ml de solution aqueuse de concentration 10 mg/L de ph ajusté à l'aide de solutions de H_2SO_4 (acide) et de NaOH (base) de concentration 0,1 M.

Les échantillons, dont le pH varie entre 1 et 12, sont mises sous une agitation magnétique pendant 10 minutes, puis laissés à décanter et on dose la phase aqueuse par UV-visible.

✚ Effet du sel

Dans le but de déterminer l'influence de la concentration du sel (force ionique) dans la phase aqueuse, on utilise différentes concentrations de chlorure de sodium, allant de (0,1 mol/L à 3 mol/L).

Ensuite, on mélange ces solutions avec la solution organique dans un bécher, puis on agite pendant 10 minutes avant de laisser décanter dans une ampoule pour un temps déterminé.

Enfin, on récupère la phase aqueuse et on dose son contenu par spectrophotométrie UV-visible.

✚ Effet de la concentration de l'extractant

Pour un colorant cationique BM, l'ajout d'un extractant anionique tel que l'acide salicylique peut augmenter son rendement d'extraction. Dans le but de déterminer la quantité nécessaire de cet extractant pour améliorer le rendement d'extraction, les étapes suivantes sont suivies :

Dans un bécher, on ajoute 10 ml de solvant organique et 10 ml de solution aqueuse de concentration $C=10$ mg/L, avec une variation des concentrations d'acide salicylique de ($2 \cdot 10^{-2}$ à $8 \cdot 10^{-2}$ mol /L), après une agitation de 10 minutes, une décantation de 15 minutes. Puis on récupère la phase aqueuse et on la dose avec le spectrophotomètre UV-visible.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats de l'extraction liquide-liquide des colorants dans un milieu aqueux, ainsi que leur discussion. L'objectif principal de cette recherche consiste à étudier la manière dont les deux colorants, le méthylène bleu et le méthylène rouge, peuvent être éliminés des effluents aqueux par extraction liquide-liquide ainsi que l'influence de certains paramètres sur le rendement de l'extraction liquide-liquide.

III.2. Effet des paramètres opératoire

III.2.1. Extraction du Bleu de Méthylène

❖ Effet du solvant

Dans le but de trouver le solvant offrant le meilleur rendement pour l'extraction, plusieurs solvants ont été testés. Les conditions expérimentales comprenaient un temps d'équilibre de 15 minutes, une agitation pendant 10 minutes à une vitesse de 350 tr/min, avec un rapport volumique de 1:1 (10 ml de phase organique et 10 ml de phase aqueuse). Les solvants évalués comprenaient l'acétate d'éthyle, le cyclohexane, le xylène, le dichlorométhane.

Les résultats des tests d'extraction avec différents solvants sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III- 1 : La variation du rendement de l'extraction en fonction du type de solvant.

Solvant	Dichlorométhane	Acétate d'éthyle	Xylène	Cyclohexane
R (%)	58.75	29.5	53.1	15.1

L'illustration de l'effet du type de solvant est présentée dans la figure III-1.

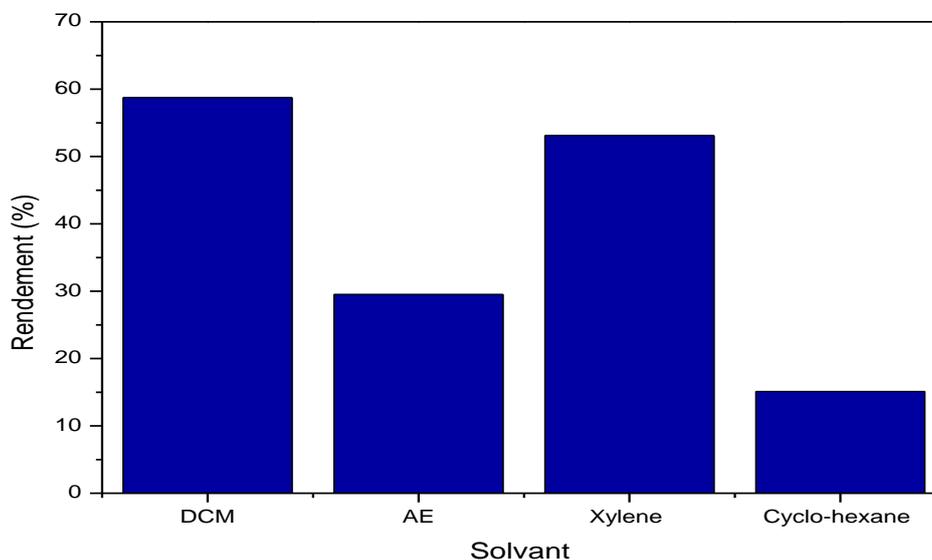


Figure III- 1 : Effet du type de solvant sur le rendement d'extraction ($C_0=10$ mg/L, temps d'équilibre=15min, $V_{aq}=V_{org}=10$ mL, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350 tr/min).

Les résultats obtenus montrent que le dichlorométhane (DCM), présente l'efficacité d'extraction la plus élevée 58.75% parmi les solvants testés. Cette valeur indique que le DCM est extrêmement efficace pour extraire le BM. En raison de cette efficacité supérieure, nous avons choisi d'utiliser le dichlorométhane comme solvant principal pour le processus d'extraction liquide-liquide de BM.

❖ Effet de la concentration de l'extractant

Dans le but d'améliorer le rendement d'extraction on a choisi d'ajouter l'acide salicylique comme un agent extractant. L'effet de la concentration de l'extractant sur l'ELL du bleu de méthylène a été étudié pour des concentrations de l'acide salicylique allons de 2×10^{-3} mol/L au 8×10^{-3} mol/L et pour les mêmes conditions expérimentales citées précédemment. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III- 2.

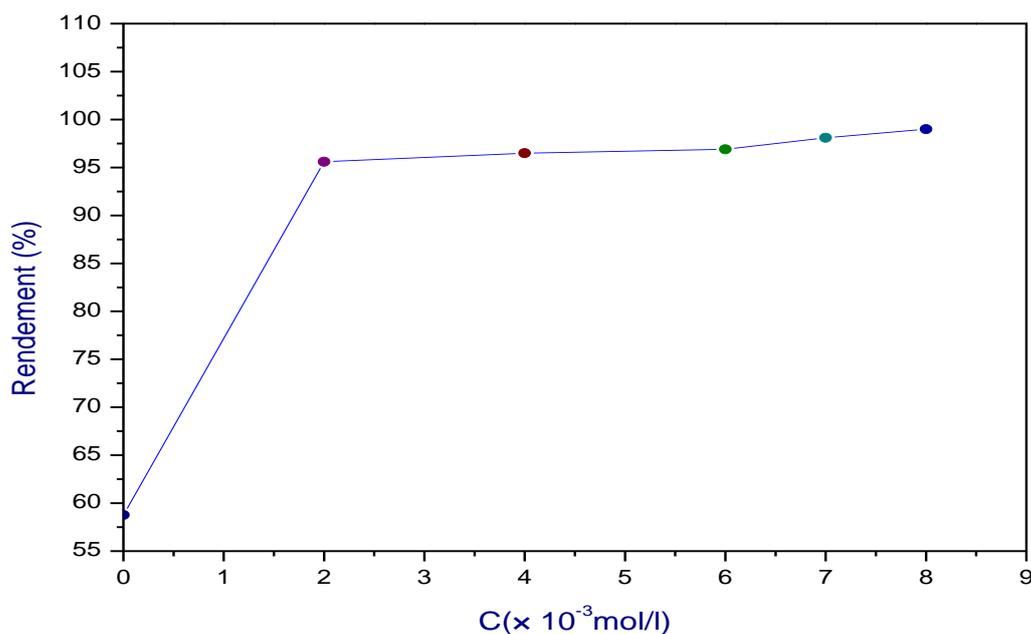


Figure III- 2 : Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction ($C_0=10\text{mg/l}$, temps d'équilibre=15min, $V_{aq}=V_{org}=10\text{ml}$, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

D'après la figure, nous observons que le rendement d'extraction augmente de 58.75 % à 96 % à la concentration de 2×10^{-3} mol/l d'acide salicylique, pour atteindre finalement un rendement d'extraction maximal de 99 % à la concentration de 8×10^{-3} mol/L.

Pour expliquer cette augmentation, il est crucial de comprendre les réactions qui se produisent entre le bleu de méthylène qui est un colorant cationique et l'acide salicylique, un agent extractif anionique.

- Une réaction d'association entre le BM et l'acide salicylique se produit lorsque l'acide salicylique est introduit dans la solution contenant du colorant cationique. L'ensemble de ces réactions crée un complexe ionique où le colorant est chargé positivement $[\text{Colorant}]^+$ et l'agent extractant est chargé négativement $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH COO}]^-$. On désigne ce complexe comme un complexe *ion-pair*.
- Une fois constitué, le complexe *ion-pair* résultant se distribue de manière préférentielle dans la phase organique, indiquant ainsi une affinité supérieure de ce complexe pour cette phase par rapport à la phase aqueuse. Ainsi, lors de l'extraction, le complexe *ion-pair* migre de la phase aqueuse vers la phase organique

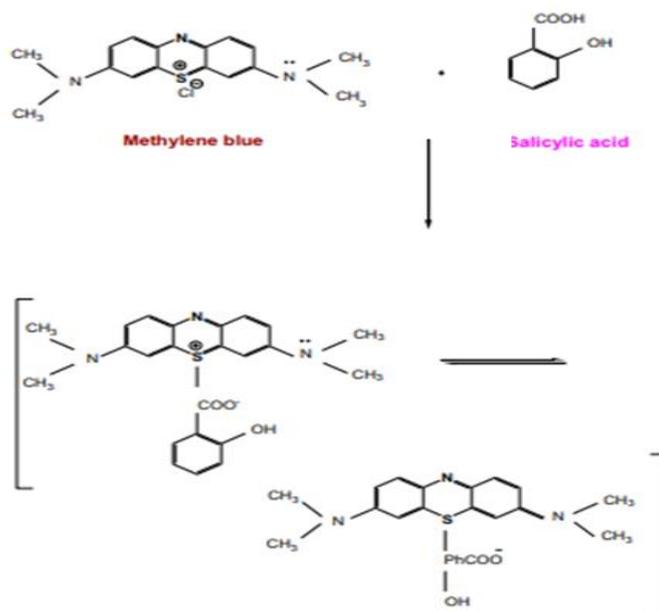


Figure III- 3 : Mécanisme de formation du complexe entre l'acide salicylique et le bleu de méthylène.

En conclusion, la concentration optimale de 8×10^{-3} mol/L d'acide salicylique a été retenue pour les expériences ultérieures en raison de son effet maximal.

❖ Effet du temps d'équilibre

Dans l'objectif de déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour récupérer le BM, nous reproduisons les mêmes conditions expérimentales mentionnées précédemment, en faisant varier le temps de contact à 5, 10, 15, 20, et 25 minutes. Les résultats sont présentés dans la figure III- 4.

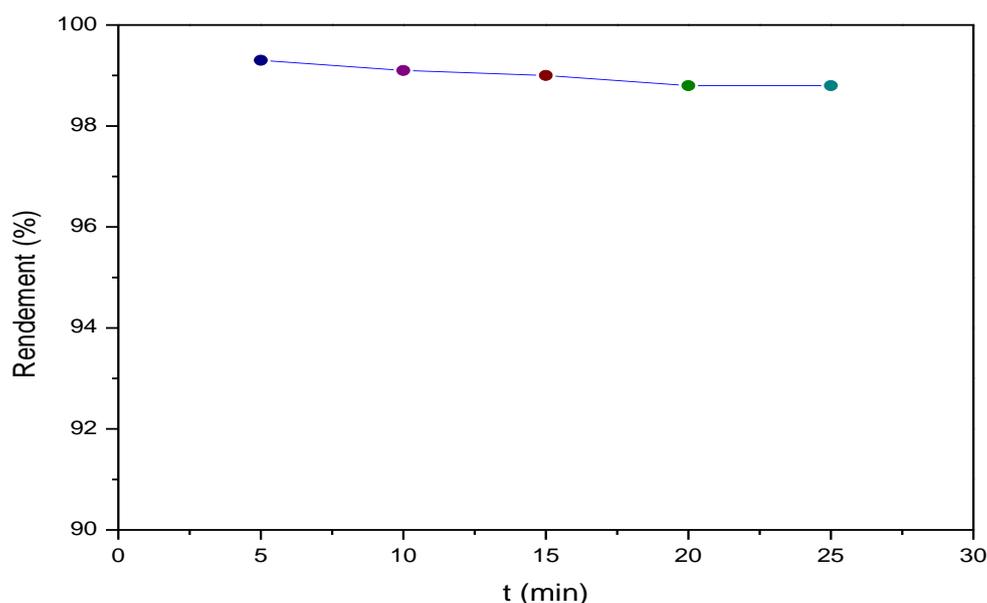


Figure III- 4 : Effet du temps d'équilibre sur le rendement d'extraction ($C_0=10\text{mg/l}$, concentration de l'extractant= 8×10^{-3} , $V_{aq}=V_{orq}=10\text{ml}$, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

D'après la figure, on constate que le rendement d'extraction maximal est obtenu après 5 min de contact, par conséquent l'amélioration du rendement d'extraction n'est pas très significative. Une différence de 0.5% sur le rendement d'extraction entre la décantation de 5 min et de 25min (99.3% -98.8%). Ceci justifie le choix d'un temps d'équilibre de 5 min pour le reste des expériences.

❖ Effet de la concentration initial du BM

La concentration du colorant a été modifiée afin d'étudier son impact sur l'ELL. Nous avons varié la concentration de BM (10, 20, 40, 60 et 100 mg/L). Les résultats sont présentés dans la figure III- 5.

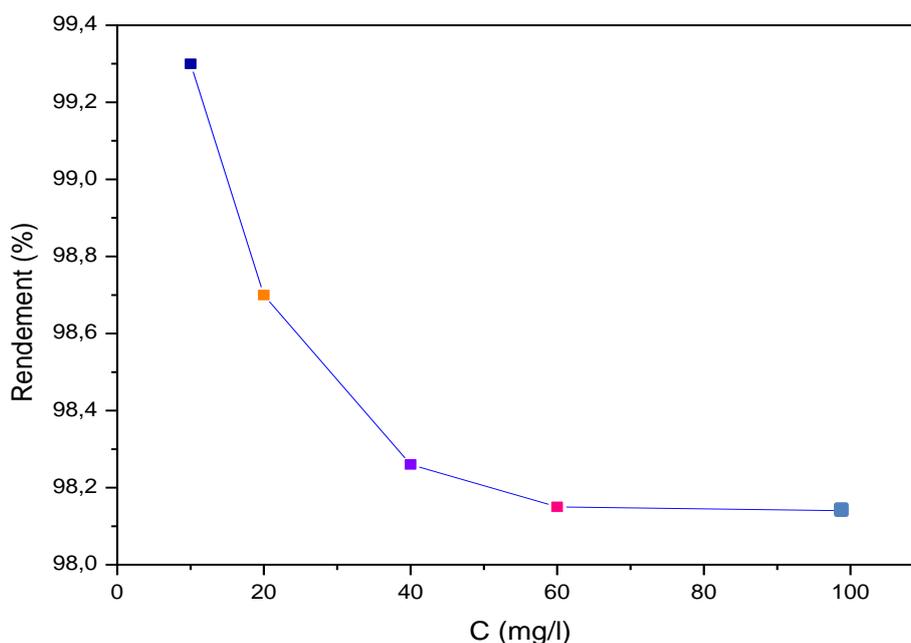


Figure III- 5 : Effet de la concentration initiale du BM sur le rendement d'extraction (Concentration de l'extractant= 8×10^{-3} , temps d'équilibre=5min, $V_{aq}=V_{org}=10\text{ml}$, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

D'après les résultats présentés dans la figure ci-dessus, on remarque que malgré l'augmentation de concentration du bleu de méthylène, l'efficacité d'extraction reste presque stable autour de 99 % à 98,14 % de 10mg/l à 100mg/l, respectivement.

Cela peut être attribué à une forte affinité entre le bleu de méthylène et l'acide salicylique, ce qui garantit une extraction efficace même à différentes concentrations. L'acide salicylique peut former des liaisons fortes avec le bleu de méthylène, ce qui permet de maintenir une efficacité constante d'extraction indépendamment des variations de concentration. En conclusion, la concentration de 10 mg/L de colorant a été choisie comme valeur optimale.

❖ Effet du rapport volumique

L'influence de la variation du rapport volumique des deux phases (V_{aq}/V_{org}) sur le rendement d'extraction a été examinée dans le domaine [1:1 à 10:1], les résultats obtenus sont donnés dans la figure III- 6 .

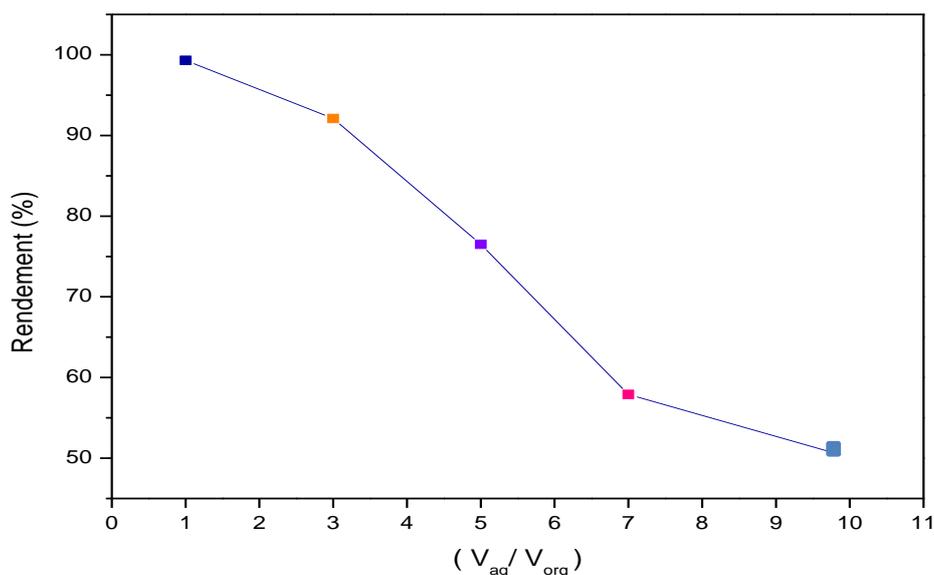


Figure III- 6 : Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction ($C_0=10\text{mg/l}$, concentration de l'extractant= 8×10^{-3} , temps d'équilibre=5min, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

On remarque que, pour le bleu de méthylène, l'efficacité d'extraction diminue avec l'augmentation du rapport V_{aq}/V_{org} . L'efficacité passe de 99,3 % à 50 % lorsque le rapport atteint 10:1.

La diminution de l'efficacité avec l'augmentation du rapport peut être due à une saturation des capacités d'extraction de la phase organique donc le rapport volumique 1:1 est considéré comme une valeur optimale.

❖ Effet du sel

Dans les effluents de teinture industriels, les colorants sont souvent accompagnés des sels tels que le chlorure de sodium et le sulfate de sodium. Pour cette raison, nous avons étudié l'effet de l'ajout du sel dans la phase aqueuse sur le rendement d'extraction. On a choisi dans cette étude le NaCl comme un sel. Des solutions du colorant avec différentes concentrations de chlorure de sodium ont été préparées en utilisant les conditions opératoires déjà définies. Les résultats sont présentés dans le tableau III- 2.

Tableau III- 2 : Effet de concentration de sel sur le rendement.

Concentration du sel dans la phase aqueuse (mol/L)	Rendement de l'extraction (%)
0.1	99.2
0.5	99.2
1	99.2
2	99.1
3	98.9

D'après les résultats, une légère diminution de l'efficacité a été observée avec l'augmentation de la concentration du sel. L'efficacité d'extraction est passée de 99,2 % à 98,9 % lorsque la concentration du sel est passée de 0.1 mol/L à 3 mol/L. Donc, il semble y avoir une diminution de l'efficacité d'extraction, peu importe la variation de la concentration du sel. Cela pourrait indiquer que la présence du sel dans la solution n'affecte que légèrement l'efficacité du processus d'extraction.

❖ Effet du pH

Le pH de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'extraction. La variation de la valeur du pH influe sur la nature des espèces chimiques formées dans la phase aqueuse et donc sur le rendement d'extraction. Le domaine du pH étudié est de [1, 3, 7, 9, 12].

Les résultats de l'effet de pH sont présentés dans la figure III- 7.

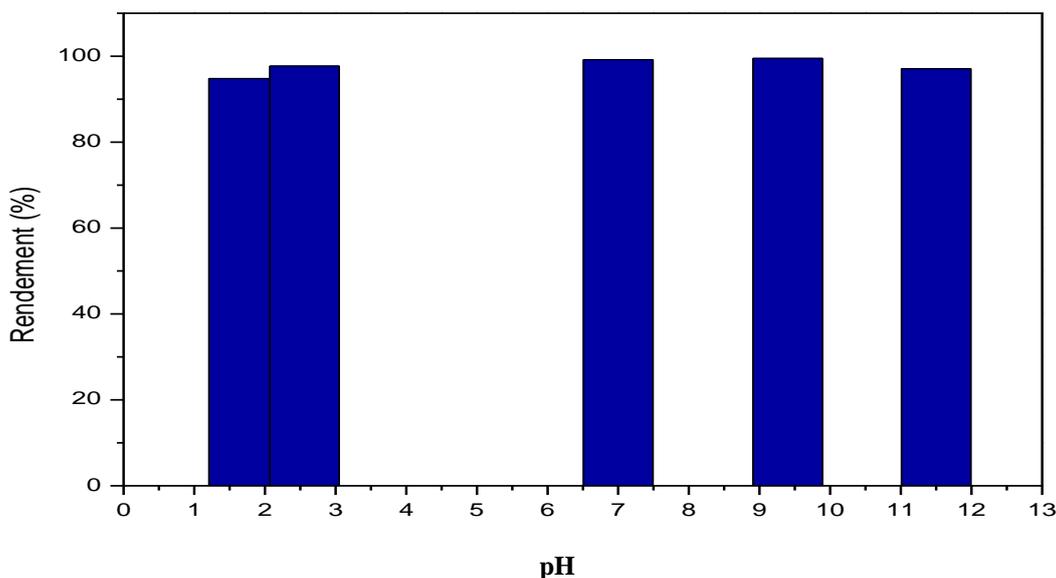


Figure III- 7 : Effet de pH sur le rendement d'extraction ($C_0=10\text{mg/l}$, concentration de l'extractan $=8 \times 10^{-3}$, temps d'équilibre=5min, $V_{\text{aq}}=V_{\text{org}}=10\text{ml}$, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

D'après ces résultats, malgré les variations de pH, les résultats montrent seulement de légère augmentation ou diminution du pourcentage d'extraction du colorant.

Toutefois, dans la plage de pH de 6.9 à 8.9, l'extraction semble être optimale. Le pourcentage d'extraction reste stable et élevé, ce qui indique que cette plage de pH est idéale pour maximiser l'efficacité d'extraction du bleu de méthylène par l'utilisation de DCM comme un solvant et l'acide salicylique come un agent extractant.

III.2.2. Extraction du Méthyle Rouge

❖ Effet de solvant

Le choix du solvant d'extraction liquide-liquide dépend de plusieurs paramètres essentiellement leur efficacité. Dans cette étude en fait varier le type du solvant pour choisir le meilleur qui donne un rendement maximal d'extraction. Les solvants testés étaient l'acétate d'éthyle, le cyclohexane, le xylène et le dichlorométhane. Cette expérience a été étudiée pour un volume de 10 ml de la phase aqueuse et 10 ml de la phase organique avec une concentration initial du colorant de 10 mg/l et le pH de milieu (pH= 9.4). Le mélange a été agité à 350 tr/min pour un temps de 10 min.

Les résultats des essais d'extraction avec les différents solvants sont présentés dans le tableau III- 3.

Tableau III- 3 : La variation du rendement de l'extraction en fonction du type du solvant.

Solvant	DCM	Acétate d'éthyle	Xylène	Cyclohexane
R(%)	4.8	81.7	87.4	70.1

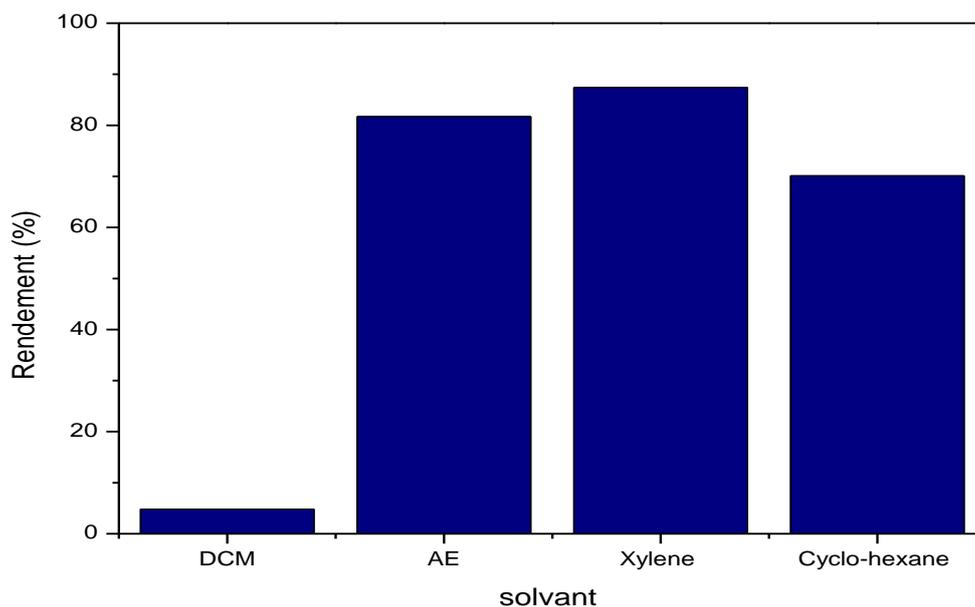


Figure III- 8 : Effet du type du solvant sur le rendement d'extraction de méthyle rouge ($C_0=10\text{mg/l}$, temps d'équilibre=15min, $V_{aq}=V_{org}=10\text{ml}$, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

D'après la figure on remarque que tous les solvants ont un effet différent sur le rendement d'extraction mais on peut clairement observer que le xylène présente l'efficacité d'extraction la plus élevée, avec un taux d'extraction de **87.4%**. En raison de cette performance supérieure, nous avons opté pour l'utilisation du xylène comme solvant principal pour le processus d'extraction liquide-liquide de MR.

❖ L'effet du temps d'équilibre

Le temps d'équilibre est l'un des paramètres les plus importants dans le procédé d'extraction liquide-liquide, défini comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les deux phases. L'effet de la variation du temps d'équilibre sur le rendement de l'ELL du méthyle rouge a été étudié pour des durées variantes de 5 à 25 minutes (5, 10, 15, 20, 25 min) en utilisant les mêmes conditions opératoires définies précédemment. Les résultats de l'effet du temps d'équilibre sur le rendement de l'extraction liquide-liquide du colorant sont montrés dans la figure III- 9.

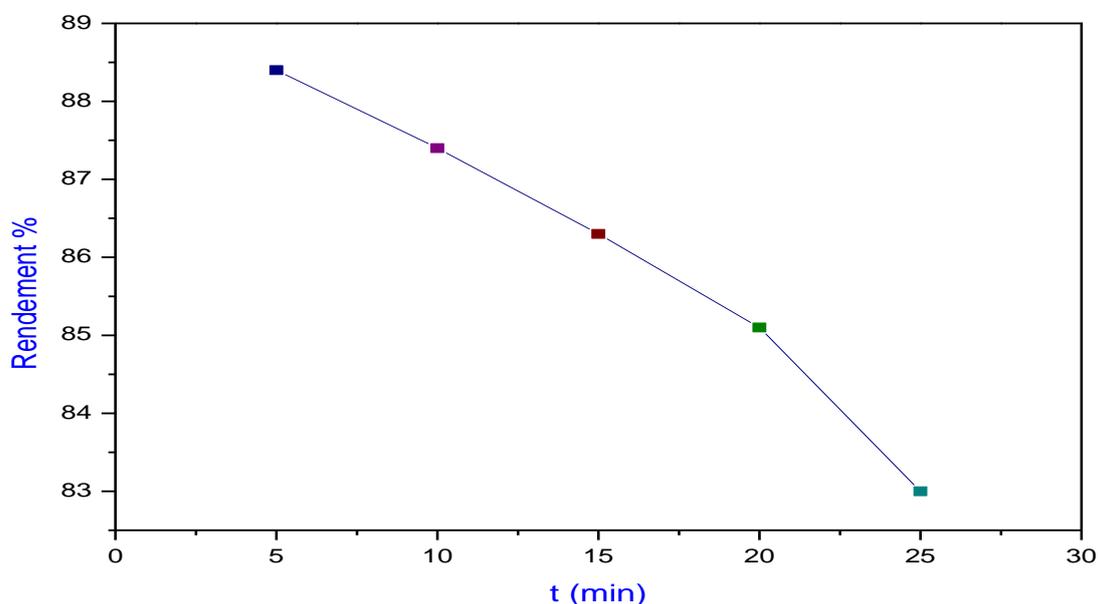


Figure III- 9 : Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction ($C_0=10\text{mg/l}$, $V_{\text{aq}}=V_{\text{org}}=10\text{ml}$, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

La figure montre un rendement maximum de 88,4 % à 5 minutes, mais avec une légère diminution à 83 %, indiquant une certaine instabilité. Cette instabilité observée dans l'extraction du méthyl rouge peut être attribuée à plusieurs facteurs potentiels, tels que des changements dans les propriétés chimiques de la solution, ou même une évaporation partielle du solvant organique. Ces variations peuvent influencer la distribution du colorant entre les phases aqueuse et organique, entraînant ainsi une diminution du rendement au fil du temps.

Par conclusion, il est évident que 5 minutes sont le temps de contact optimal pour équilibrer l'extraction de ce colorant, assurant ainsi un rendement maximal.

❖ Effet de la concentration initial du colorant

Pour montrer l'effet de la concentration initial de méthyle rouge des expériences ont été effectués à différentes concentration de méthyle rouge (10, 20, 40, 60, 100 mg/L). Les résultats ont été menés à la figure III-3.

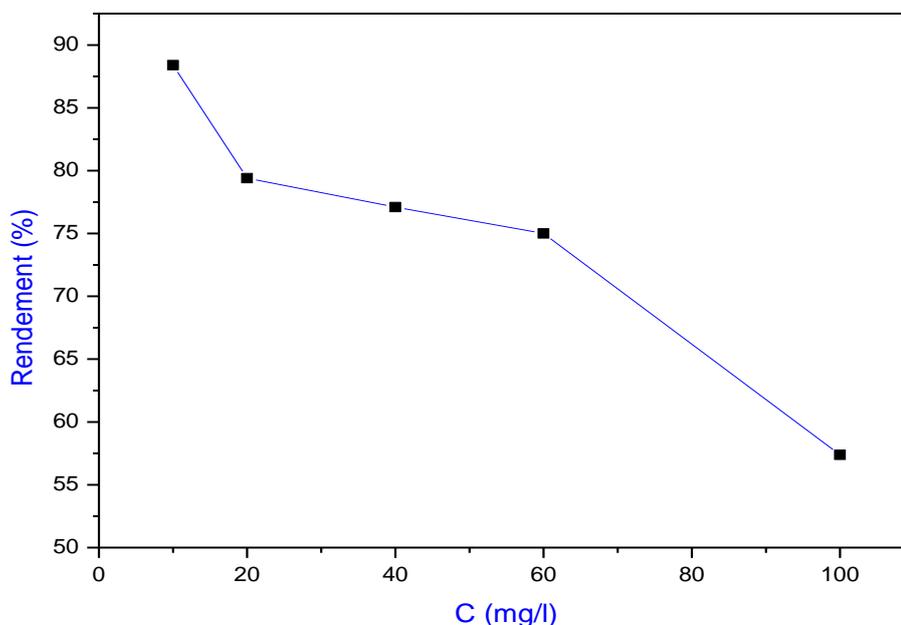


Figure III- 10 : Effet de la concentration du MR sur le rendement d'extraction (Temps d'équilibre=5min, $V_{aq}=V_{org}=10$ ml, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350 tr/min).

D'après les résultats, le rendement d'extraction du méthyle rouge diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant dans la phase aqueuse, passant de 88,4 % à 57,53 % lorsque la concentration varie de 10 mg/L à 100 mg/L, respectivement. À des concentrations plus élevées du colorant, le xylène a été incapable d'extraire intégralement le colorant de la phase aqueuse.

En conclusion, la concentration optimale de 10 mg/L a été choisie pour continuer les expériences suivantes.

❖ Effet du rapport volumique

L'influence de la variation du rapport volumique des deux phases (V_{aq}/V_{org}) sur le rendement d'extraction a été examinée dans le domaine (1:1 à 10:1). Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure III-4.

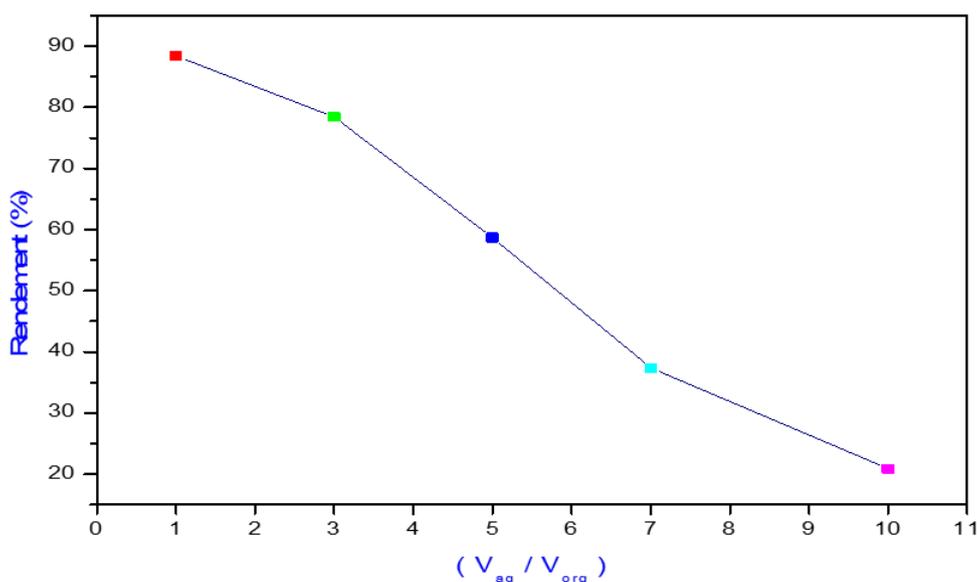


Figure III- 11 : Effet de rapport volumique sur le rendement ($C_0=10\text{mg/l}$, temps d'équilibre=5min, pH du milieu, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

On observe une diminution de l'efficacité d'extraction du méthyle rouge avec l'augmentation du rapport V_{aq}/V_{org} . L'efficacité diminue de 88,4% à 20,9% lorsque le rapport atteint 10:1.

Cette diminution de l'efficacité d'extraction du méthyle rouge avec l'augmentation du rapport V_{aq}/V_{org} suggère que des rapports plus élevés conduisent à une réduction de l'efficacité d'extraction.

Les résultats mettent en évidence une forte influence du rapport V_{aq}/V_{org} sur l'efficacité d'extraction du colorant. Pour ce dernier, le rapport de 1:1 est donc considéré comme optimal.

❖ Effet du sel

Pour comprendre l'influence de la concentration du sel sur l'extraction du colorant MR, des solutions de MR avec différentes concentrations de chlorure de sodium ont été préparées et testées à un pH de 9,4. Le Tableau III.4 montre l'effet du chlorure de sodium sur le pourcentage de retrait du colorant MR des solutions aqueuses en présence de xylène comme solvant.

Tableau III- 4 : Effet de concentration de sel sur le rendement.

Concentration du sel dans la phase aqueuse (mol/L)	Rendement de l'extraction (%)
0.1	87.7
0.5	86.4
1	84.4
2	84.2
3	84.2

Les résultats du tableau indiquent que entre 0,1 mol/L et 0,5 mol/L de NaCl, il y a une légère diminution du rendement (87,4 % à 86,4 %), indiquant que des faibles augmentations de la concentration de NaCl réduisent légèrement l'efficacité d'extraction du colorant MR. De 1 mol/L à 3 mol/L de NaCl, le rendement d'extraction se stabilise à 84,2 %. Cela suggère qu'au-delà de 1 mol/L, l'augmentation de NaCl n'a plus d'effet significatif sur le rendement d'extraction.

En effet, l'augmentation de la concentration de chlorure de sodium a un effet initial négatif sur le rendement d'extraction du colorant MR, mais cet effet se stabilise à des concentrations plus élevées. En présence de xylène, les rendements d'extraction à 1 mol/L, 2 mol/L et 3 mol/L de NaCl sont identiques, ce qui indique que des concentrations de NaCl supérieures à 1 mol/L n'ont pas d'impact supplémentaire sur le rendement d'extraction.

❖ Effet de pH de la phase aqueuse

Le pH de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'extraction. La variation de la valeur du pH initial de la phase aqueuse, permet de déterminer le pH optimal pour cette étude. Le domaine du pH initial étudié est de (1, 3, 7, 9 et 12)

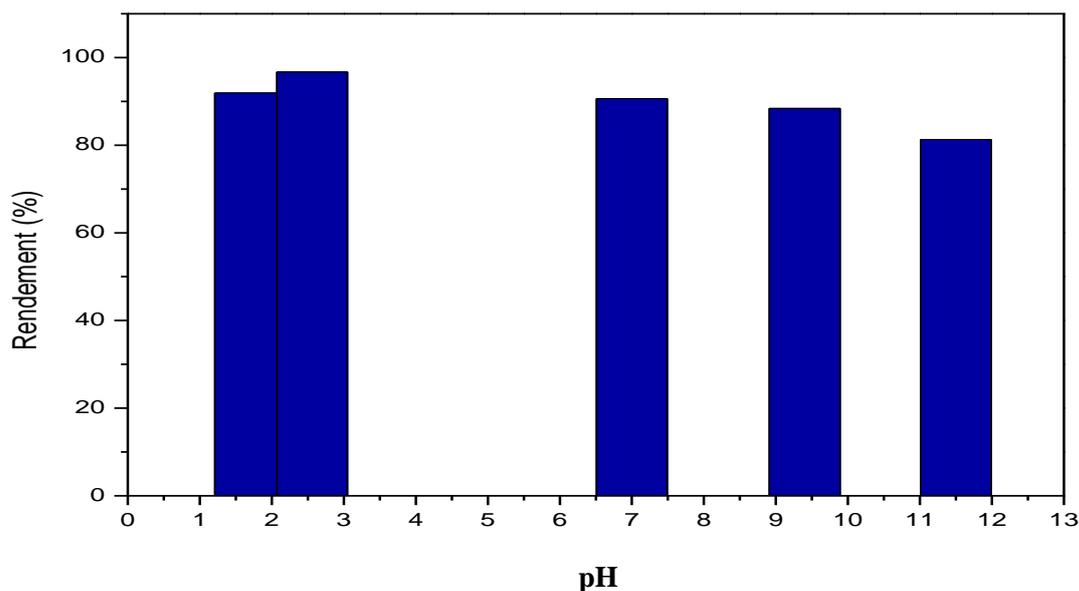


Figure III- 12 : Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement ($C_0=10\text{mg/l}$, temps d'équilibre=5min, $V_{aq}=V_{org}=10\text{ml}$, agitation pendant 10min à une vitesse de 350tr/min).

Les résultats de l'extraction liquide-liquide du méthyle rouge en présence de xylène comme un solvant montrent une variation significative du rendement en fonction du pH de la solution.

À un pH de 1,7, le rendement d'extraction est de 91,9 %, démontrant une efficacité notable à un pH acide. Une augmentation progressive du pH conduit à une amélioration continue du rendement : à un pH de 2,56, le rendement atteint son maximum à 96,7 %, ce qui suggère une extraction optimale dans une plage de pH légèrement acide à neutre.

Toutefois, au-delà de ce point, une tendance à la baisse du rendement se manifeste. À un pH de 7, le rendement diminue légèrement à 90,6 %, indiquant que malgré la neutralité du milieu, l'efficacité de l'extraction reste élevée. Au fur et à mesure que le pH devient plus basique, le rendement continue de diminuer : à un pH de 9,4, le rendement est de 88,4 %, et à un pH de 11,5, il chute à 81,3 %.

Ces résultats mettent en évidence l'importance du contrôle précis du pH dans le processus d'extraction liquide-liquide du MR avec le xylène. Une plage de pH optimale entre 2,56 et 7 est identifiée comme la plus favorable pour obtenir des rendements d'extraction élevés. Cette variation du rendement en fonction du pH peut être attribuée

aux interactions complexes entre le MR, le xylène et les composants de la solution, soulignant ainsi l'importance de comprendre les propriétés acido-basiques du système pour optimiser l'efficacité de l'extraction.

*Conclusión
générale*

L'étude de notre travail est fondée sur l'élimination des colorants dans un milieu aqueux par l'extraction liquide-liquide en utilisant des solvants organiques. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que le temps d'équilibre, la concentration initiale du colorant, le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique, le pH de la solution, ainsi que l'effet du sel dans le milieu aqueux.

D'après les résultats obtenus, nous voyons que le dichlorométhane (DCM) avec l'utilisation de l'acide salicylique comme extractant a montré un bon rendement d'extraction du bleu de méthylène par rapport aux autres solvants utilisés. Ceci est représenté par une masse d'extractant optimale de 11 mg, un temps d'équilibre optimal de 5 minutes, une concentration initiale du colorant de 10 mg/l, et un volume équivalent entre la phase organique et la phase aqueuse. L'extraction du bleu de méthylène était favorable à un pH de 7. Concernant le méthyle rouge, nous constatons que le xylène a donné un rendement élevé comparativement aux autres solvants, avec des valeurs optimales définies par un temps d'équilibre de 5 minutes, une concentration initiale du colorant de 10 mg/L, un volume équivalent entre la phase organique et la phase aqueuse, et un pH acide de 2,5.

Pour les deux colorants, nous avons remarqué que l'augmentation de la concentration du sel dans la phase aqueuse n'a aucun effet sur le rendement de l'extraction. Le processus d'extraction est une technologie bien connue aujourd'hui. Les paramètres opératoires peuvent également affecter l'utilisation de cette technique. L'avenir conduira sans doute au développement de nouveaux solvants verts, moins toxiques, plus efficaces, facilement renouvelables et à moindre coût. La prédiction des propriétés reste une faiblesse des connaissances actuelles, qui sera sans doute corrigée dans les années à venir grâce au développement continu de l'extraction liquide-liquide.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Y. Bentahar, “Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Thèse,” Sophia, p. 269, 2016, [Online]. Available: <http://bib.rilk.com/5521/>
- [2] G. Muthuraman, “Extractive removal of astacryl blue BG and astacryl golden yellow dyes from aqueous solutions by liquid-liquid extraction,” *Desalination*, vol. 277, no. 1–3, pp. 308–312, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.04.047.
- [3] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods,” *Rev. Des Sci. L’Eau*, vol. 24, p. 31, 2011, [Online]. Available: <https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar>
- [4] S. Hammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d ’ oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels Samiha Hammami To cite this version : HAL Id : tel-00740155 Université Paris-Est Étude de dégradation des colorants,” p. 208, 2008.
- [5] L. E. Richter, A. Carlos, and D. M. Beber, *Textile Fibres, Dyes, Finishes and Processes: A Concise Guide (Textile) (Pollution Technology Review) - Hardcover*. 1986.
- [6] Z. A. Seyewet and Y. P. Sisle, “Chimie des matières colorantes artificielles,” *Libr. l’Académie Médecine (Éditeur)*, Paris Masson, Fr., p. 821, 1896.
- [7] W. Hershel, “Chapitre 1 : Spectroscopie D ’ Absorption Dans L ’ Uv-Visible,” *Master Sci. Anal. Spectr. UV-visible/Word*, pp. 1–8, 2000.
- [8] A. Mounia, “Etude de l’élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l’eau et cas d’études,” p. 93, 2019.
- [9] L. Nambela, L. V. Haule, and Q. Mgani, “A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants,” *J. Clean. Prod.*, vol. 246, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119036.

- [10] A. G. R Ananthashankar, "Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review," *J. Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 05, no. 01, pp. 1–18, 2013, doi: 10.4172/2157-7048.1000182.
- [11] H. Abdelkader, "Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles," *Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation dégradation Therm. l'urée Appl. à l'élimination Color. anioniques dans les effluents Text.*, pp. 2014–2015, 2015.
- [12] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, and M. P. Evstigneev, "Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 64, no. 3, pp. 693–697, 2006, doi: 10.1016/j.saa.2005.08.005.
- [13] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, and B. Chaudhuri, "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction," *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, no. 1, pp. 57–71, 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00202-3.
- [14] G. Muthuraman and T. T. Teng, "Extraction of methyl red from industrial wastewater using xylene as an extractant," *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, no. 10, pp. 1215–1220, 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2009.04.002.
- [15] Y. Badr, M. G. Abd El-Wahed, and M. A. Mahmoud, "Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 245–253, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.020.
- [16] Y. Jayasri, M. D. Naidu, and M. Mallikarjuna, "Review article microbial degradation of chlorpyrifos," *Int J Recent Sci Res*, vol. 5, no. 11, pp. 2043–2047, 2014.
- [17] J. C. Greene and G. L. Baughman, "Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*," *Text. Chem. Color.*, vol. 28, no. 4, pp. 23–26, 1996.
- [18] F. P. van der Zee, *Anaerobic azo dye reduction thèse doctorat*, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, p.142, 2002.
- [19] H. Ollgaard, L. Frost, J. Galster, and O. C. Hensen, "Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects," *Danish Environ.*

- Prot. Agency, no. Xx, pp. 147–290, 1998, [Online]. Available: <http://www2.mst.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/pdf/87-7909-546-1.pdf>
- [20] “Thèse Doctorat Etude et Modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels,” p. 142, 2023.
- [21] S. Elumalai and G. Muthuraman, “Recovery of methyl orange and Congo red from aqueous solutions using tri-octyl amine (TOA) in benzene as carrier,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 96, no. Ii, pp. 177–183, 2015, doi: 10.1016/j.psep.2015.05.007.
- [22] G. Muthuraman, T. T. Teng, C. P. Leh, and I. Norli, “Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 1, pp. 363–369, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.122.
- [23] G. A. Mansoori and J. F. Ely, “Statistical mechanical theory of local compositions,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 22, no. 3, pp. 253–275, 1985, doi: 10.1016/0378-3812(85)87026-6.
- [24] M. Nabil, “Application des reseaux de neurones pour predire le rendement de l’extraction liquide- liquide du phenol,” p. 154, 2008.
- [25] A. Ahleme, “Etude expérimentale et modélisation de l’effet du sel sur l’équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau-acide acétique-solvant),” pp. 34–42, 2018, [Online]. Available: [http://thesis.univ-biskra.dz/3937/1/Thèse_Doc en science_AIDAOU%281%29.pdf](http://thesis.univ-biskra.dz/3937/1/Thèse_Doc_en_sciences_AIDAOU%281%29.pdf)
- [26] N. I. Kaoud, “Bases théoriques de la distillation,” no. June 2019, 2020.
- [27] James G. Neal, “Etude de l’élimination de bleu de méthylène dans l’eau par le charbon actif commercial CECA40.” pp. 96,479-486, 1999.
- [28] S. Khelifi, “Étude du comportement hydrodynamique de suspensions concentrées de particules d ’ hématite : sédimentation , comportement rhéologique et écoulement forcé dans une cellule inclinée Sadjia Khelifi To cite this version : HAL Id : tel-01920227 soutenance et m,” 2020.
- [29] K. M. Kifuani et al., “Adsorption d’un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin,” *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 12, no. 1, p. 558, 2018, doi:

10.4314/ijbcs.v12i1.43.

- [30] H.K. LONSDALE, “The growth of membrane technology,” *J. Memb. Sci.*, vol. 10, pp. 82–181, 1982.
- [31] D. Bégin and M. Gérin, “Solvants industriels Santé, sécurité, substitution.” pp. 2–4, 2002.
- [32] E. Abe, S. G. Delyle, and J. C. Alvarez, “Revue générale Extraction liquide-liquide : théorie , applications , difficultés Liquid-liquid extraction : theory , applications and difficulties,” vol. 22, no. 2, pp. 51–59, 2010.
- [33] Ş. İ. Kırbaşlar, “Liquid - liquid equilibria of the water + butyric acid + decanol ternary system,” vol. 23, no. 03, pp. 365–374, 2006.
- [34] M. A. bouraqadi Idrissi, “Extraction par solvant : Étude et modélisation du système tributylphosphate - acides,” 2006.
- [35] R. Algerienne and D. Et, “Theme : biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*),” 2006.
- [36] Mr Ait Khaldoun Ibrahim, “Optimisation du transport des cations cu(ii), zn(ii) et cd(ii) par le tri-n-butylphosphate (tbp) a travers les membranes d’affinite,” p. 90, 2011.
- [37] O. Semmame, “L3 génétique moléculaire Techniques d’analyse de laboratoire,” *Cat. des cours en ligne UFMCI*, pp. 1–6.

Résumé

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'élimination des colorants synthétiques, qui sont des polluants dangereux pour la santé et l'environnement, à partir de solutions aqueuses en utilisant la technique d'extraction liquide-liquide (ELL).

Une étude expérimentale de l'ELL a été réalisée afin de déterminer l'influence des paramètres opératoires suivants: le temps d'équilibre, la concentration initiale du colorant, le rapport volumique et le pH du milieu. Les expériences ont été menées dans des conditions ambiantes (T et P). Divers solvants organiques ont été testés pour leur efficacité dans l'extraction des colorants.

Les résultats ont montré qu'une meilleure extraction du BM est effectuée avec l'acide salicylique dans le dichlorométhane, avec un temps d'équilibre de 5 min et dans un milieu de pH naturel (pH=7). Pour le méthyle rouge MR, les paramètres qui donnent le maximum de rendement sont : un temps d'équilibre de 5 min, concentration initiale de 10 mg/l, un rapport volumique V_{aq} / V_{org} de 1:1. Le solvant optimal pour l'extraction du MR est le xylène dans un milieu acide.

Cette étude démontre l'efficacité de l'extraction liquide-liquide pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants synthétiques, en mettant en évidence les conditions optimales pour maximiser le rendement d'extraction.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, colorant synthétique, bleu de méthylène, méthyle rouge

Abstract

The main objective of this work is to study the removal of synthetic dyes, which are hazardous pollutants for health and the environment, from aqueous solutions using the liquid-liquid extraction (LLE) technique.

An experimental study of LLE was conducted to determine the influence of the following operating parameters: equilibrium time, initial dye concentration, volumetric ratio, and medium pH. The experiments were carried out under ambient conditions (temperature and pressure). Various organic solvents were tested for their effectiveness in dye extraction.

The results showed that the best extraction of methylene blue (MB) is achieved with salicylic acid in dichloromethane, with an equilibrium time of 5 minutes and at a natural pH (pH=7). For methyl red (MR), the parameters that yield the maximum efficiency are: an equilibrium time of 5 minutes, an initial concentration of 10 mg/L, and a volumetric ratio V_{aq} / V_{org} of 1:1. The optimal solvent for MR extraction is xylene in an acidic medium.

This study demonstrates the effectiveness of liquid-liquid extraction for the depollution of waters contaminated by synthetic dyes, highlighting the optimal conditions to maximize extraction efficiency.

Key words : Liquid-liquid extraction, synthetic dye, Methylene blue, Methyl red.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة إزالة الأصباغ الاصطناعية التي تعتبر ملوثات خطيرة على الصحة والبيئة، من المحاليل المائية باستخدام تقنية الاستخلاص السائل-سائل (ELL).

تم إجراء دراسة تجريبية لـ ELL لتحديد تأثير العوامل التشغيلية التالية: وقت التوازن، تركيز الصبغة الابتدائي، نسبة الحجم ودرجة الحموضة في الوسط. تمت التجارب في ظروف الغرفة (درجة الحرارة والضغط). تم اختبار مذيبات عضوية مختلفة لفعاليتها في استخلاص الأصباغ.

أظهرت النتائج أن استخلاصًا أفضل لأزرق الميثيلين يتم بواسطة الحمض الساليسيليك في ثنائي كلورو الميثان، مع وقت توازن يبلغ 5 دقائق وفي وسط طبيعي لدرجة الحموضة (pH=7). بالنسبة لأحمر الميثيل MR، فإن العوامل التي تعطي أقصى كفاءة هي: وقت توازن لمدة 5 دقائق، تركيز ابتدائي يبلغ 10 ملغ/لتر، ونسبة الحجم V_{aq} / V_{org} 1:1. المذيب الأمثل لاستخلاص MR هو الزيلين في وسط حمضي.

تظهر هذه الدراسة فعالية الاستخلاص السائل-سائل لتنقية المياه الملوثة بالأصباغ الاصطناعية، من خلال تسليط الضوء على الظروف المثلى لتحقيق أقصى كفاءة للاستخلاص.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل-سائل، صبغ اصطناعي، أزرق الميثيلين، أحمر الميثيل.