الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université: Dr. Moulay Tahar -Saida — **جامعة : د . مولاي الطاهر-سعيدة**

Faculté: Technologie — **كليــة : التكنولوجـــيا**

Département: Génie des Procédés — **قســم : هندسة الطرائــق**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

Melle TOUAM Rania & Melle DIAB Meriem

THEME

Une extraction efficace du point de trouble de polluant : Une méthodologie verte en chimie analytique

Soutenu le 25 /06//2024

Devant le jury :

Mme .Fatima.Z .CHOUMANE	**Maitre de Conférences A**	**Université de Saida**	**Président**
Mr. Sofiane. DAOUDI	**Maitre de Conférences A**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr. Mokhtar.OUAZENE	**Maitre de Conférences A**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Année Universitaire : 2023 - 2024

DEDICACES

Je dédie ce travail

À ma mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.

À mon père pour son soutien, sa gentillesse et sa confiance en moi, ainsi que pour les bonnes conditions qu'il m'a offertes pendant mes années scolaires.

À mes frères Mohammed El Amin et Hassan et à mes sœurs Amina et Khadija qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

À mes amies Ouarda et Yasmine Farah pour leur fidélité et leur amitié sans fin.

Mon binôme Rania, merci pour votre persévérance, votre soutien continu et votre précieuse amitié.

A mon encadreur Dr. OUAZENE.M

Ce travail est le résultat de la coopération, du dévouement et du soutien de toutes ces personnes formidables.

DIAB Meriem

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

La source d'amour, la flamme de mon cœur, ma vie et

mon bonheur, ma mère.

Mon support dans ma vie, celui qui s'est sacrifiée pour me

voir réussir et m'a dirigé vers la gloire, mon père.

Mon dévouement va également à mon cher frère et à ma famille qui m'ont soutenu et encouragé.

Mes chères amies, Yasmine Farah et ouarda

Surtout ma compagne Meriem, source de confiance et de fidélité. Merci pour ton amitié.

A mon encadreur Dr. OUAZENE.M

Aux personnes qui m'ont aidée, encouragée et soutenue durant mes études.

TOUAM Rania

Remerciements

Nos premiers remerciements vont à ALLAH tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail. La construction de ce mémoire n'aurait été possible sans l'intervention de certaines personnes. Qu'elles trouvent ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour leurs précieux conseils et leurs aides qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du département de Génie des Procèdes à **l'université Moulay Tahar** de Saida.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr.OUAZENE Mokhtar**, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait. En étant **M^{eme}.COUMANE Fatima Zohra** président du jury et **Mr. DAOUDI Sofiane** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont aussi à tous nos enseignants du département de Génie Des Procédés en particulier **Mr. GHALI Noureddine** responsable de notre spécialité.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont Aidés et soutenue de près comme de loin.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE… 1

Références bibliographiques 3

PARTIE A – BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I :

Extraction Par Point De Trouble

I.1 Introduction 4

I.2 Définition d'un surfactant 4

I.3 Classification des surfactants 5

a. Surfactant anioniques **5**

b. Surfactant cationiques **6**

c. Surfactant amphotères **6**

d. Surfactant non ioniques **7**

I.4 Point de trouble des surfactants non-ioniques 8

I.5 Propriétés d'usage 8

I.5.1 Adsorption aux interfaces **8**

I.5.2 Auto-agrégation ou micellisation) **9**

I.6 Extraction par Point de trouble 10

I.6.1 intérêt de la méthode de point trouble **11**

I.6.2 Principe d'extraction au point de trouble **11**

I.6.3 Effet des tensioactifs sur le point de trouble **12**

I.6.4 Effet des électrolytes sur le point de trouble **13**

I.7 Applications 13

Conclusion 13

Références bibliographiques **14**

CHAPITRE II :

Généralités sur les colorants

II.1 Introduction **20**

II.2 Généralités sur les colorants… **21**

II.3 Propriétés générales des colorants **21**

II.4 Définition d'un colorant **22**

II.5 Différents types de colorants… **22**

II.6 Classification des colorants **22**

II.6.1 Classification d'origine naturelle **22**

II.6 .2 Classification origine synthétique **23**

A) Les colorants solubles dans l'eau **24**

a) Les colorants acides **24**

b) Les colorants directs ou substantifs **24**

c) Colorants à mordants **25**

d) Colorants basiques ou cationiques **25**

e) Colorants métallifères **26**

f) Colorants de cuve **26**

g) Colorants azoïques insolubles **27**

h) Les colorants formés par oxydation **27**

i) Colorants pigmentaires **28**

II.7 Description générale du colorant bleu de méthylène **27**

II.7.1 Propriétés physico-chimiques **29**

II.7.2 Utilisation **30**

II.7.3 Toxicité du bleu de méthylène **30**

Références bibliographiques **31**

PARTIE B – Partie Expérimentale , Résultats Et Discussions

CHAPITRE I :

Partie Expérimentale ,Résultats Et Discussions

I. ETUDE EXPERIMENTAL **33**

I.1 Réactifs et appareils utilises **33**

A. Réactifs utilisés **33**

Description du Triton X-114 ..... **34**

Description du Triton X-100 ..... **34**

Description du L'Ethyl Di-amine Tetra Acitique **35**

a. Propriétés physiques **36**

b.propriétés chimiques **36**

B. Appareils et instruments utilisés **36**

I.2 Procédure d'extraction au point de trouble **37**

I.2.1 Etude paramétrique d'extraction **37**

I.2.2 Procédure de dosage **37**

a. Spectroscopie d'absorption UV-Visible **37**

b. Etablissement de la courbe d'étalonnage **37**

I.2.3 Les grandeurs caractéristiques **38**

a. Pourcentage d'extraction ou efficacité **38**

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS **38**

II.1 L'extraction par coacervat de Bleu méthylène en présence d'un extractant (EDTA) et TX-100 ..... **38**

II.1.1 Droite d'étalonnage **38**

II.1.2 Effet de la quantité du tensioactif non ionique **39**

II.1.3 Effet de la concentration en extractant EDTA **40**

II.1.4 Variation du pH **41**

II.1.5 Effet d'additifs sur le point de trouble **42**

II.1.5.1 Effet des électrolytes sur le point de trouble **43**

a. Effet d'ajout KCl **43**
b. Effet d'ajout Na2SO4 ..... **44**

Conclusion **44**

II.1.6 Effet de deuxième cycle **45**

II.1.7 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction de BM par ADAOTMTP **46**

II.2 L'extraction par coacervat de Bleu méthylène en présence d'un extractant (EDTA) et TX-114 ..... **46**

II.2.1 Effet de la concentration en surfactant **46**

II.2.2 Effet de la concentration en extractant EDTA **47**

II.2.3 Effet de deuxième cycle **48**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **50**

CONCLUSION GENERALE **51**

LISTE DE FIGURES

Page	Figures
5	**Figure 1 : Représentation schématique d'un Surfactant**
6	**Figure 2 : Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}SO_4^-$,Na^+)**
6	**Figure 3 : Le bromure de cétyltriméthylammonium ($CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$)**
7	**Figure 4 : (N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ($C_{14}H_{31}N^+$,$C_3H_6O_2SO^-$)**
7	**Figure 5 : Exemple de tensioactif non ionique (polysorbate 80 $C_{64}H_{124}O_{26}$)**
9	**Figure 6 : La Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif**
10	**Figure 7 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.**
12	**Figure 8 : La formation des agrégats micellaires**
20	**Figure 9: Illustrations de colorants**
23	**Figure 10: L'indigo**
23	**Figure 11 : Le safran**
23	**Figure 12 : Les racines de garance**
24	**Figure 13 : Structure de Colorant acide.**
25	**Figure 14 : Orange direct 61**
25	**Figure 15 : C.I.Mordant Blue 9,C.I.**
26	**Figure 16 : violet cristal**
26	**Figure 17 : Colorants métallifères**
27	**Figure 18 : structure du colorant de cuve**
27	**Figure 19 : Noir Eriochrome T**
28	**Figure 20 : Rouge permanent R**
29	**Figure 21 : La structure moléculaire de colorant de bleu de méthylène**
34	**Figure 22 : structure de surfactant Triton X-114**
34	**Figure 23 : structure du p-octylpolyethyleneglycolphenyether**
35	**Figure 24 : Structure de L'EDTA**

39	**Figure 25 : Droite d'étalonnage du colorant**
40	**Figure 26: Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de Bm, [EDTA]=5.10-3M, [Bm] = 5mg/L.**
41	**Figure 27: Effet de la concentration de EDTA sur le rendement d'extraction de Bm.**
42	**Figure 28: Variation de rendement d'extraction en fonction du pH .[Triton X-100] = 1 %, [EDTA]= 3.10-3M,**
43	**Figure 29 : Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble de l'extraction de BM.**
44	**Figure 30 : Effet de l'ajout de Na2SO4 sur la température du point de trouble de l'extraction de BM.**
45	**Figure 31 : Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de [EDTA]. [BM]= 5mg/L , [TX-100]= 1% (v/v)**
47	**Figure 32: Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de BM, [EDTA]= 5.10-3M, [BM] = 10 mg/L.**
48	**Figure 33: Effet de la concentration en l'ADAOTMTP sur le rendement d'extraction de BM [BM] =10 mg/L , [TX-114] = 8 %**
49	**Figure 34 : Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de [EDTA]. [BM]= 10mg/L , [TX-114]= 8% (v/v)**

Liste De Tableaux

Page	Tableau
22	**Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et autochromes classés par intensité croissante**
29	**Tableau 2 : Les caractéristiques et propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène**
33	**Tableau 3 : Récapitulatif des réactifs utilisés**
35	**Tableau 4: Propriétés physico-chimiques du TX-100**
36	**Tableau 5 : Propriétés de L'EDTA**
38	**Tableau 6 : Droite d'étalonnage de bleu de méthylène**
46	**Tableau 7: Récapitulatif des conditions optimales d'extraction par coacervat de BM.**

Liste Des Abréviations

Ph	Potentiel hydrogène
CMC	Concentration micellaire critique
CTAB	Bromure de cétyl triméthyl ammonium
CPE	Cloud point extraction
BM	Bleu de méthylène
M	Métal
H^+	Protons

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution est un problème majeur de santé publique et d'environnement. Celle concernant l'eau est sans doute l'un des aspects les plus préoccupants de la dégradation du milieu naturel et de son équilibre. La pollution de l'eau et, donc, sa contamination est due à la libération de certains composés dangereux et peu biodégradables, tels que les composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants, métaux traces, les hydrocarbures, les composés surfactants, métaux lourds, et les pesticides, sont plus toxiques pour la plupart des organismes vivants.

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel, ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces derniers produisent parfois, après décomposition, des substances plus toxiques.

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement **[1.2].**

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt **[3].** A fait l'objet de très nombreuses études.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, coagulation-floculation, traitement biologique, oxydation, adsorption sur matériaux adsorbants comme le charbon actif, ou procédés membranaires se sont révélés efficaces

mais, dans la plupart des cas, très onéreux.

L ‘extraction par point de trouble est l'un des procédés les plus prometteurs, respectueux de l'environnement et économes en énergie pour la purification des effluents aqueux. Entre autres avantages, elle semble être une réponse à l'utilisation restreinte de solvants organiques (composés organiques volatils), souvent toxiques, à grande échelle **[4].**

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à l’étude de l’extraction de colorant de bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses à l’aide d’un surfactant non ionique et l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA), son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique sa grande souplesse dans l’extraction de divers colorant .

Outre l’introduction et la conclusion générale, ce manuscrit est structuré en deux parties, à savoir :

Partie A :

- Le premier chapitre, traite des généralités et éléments bibliographiques sur la technique d’extraction point de trouble.
- Le deuxième chapitre, résume les généralités sur les colorants

Partie B :

- La troisième est consacrée à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus.

Références bibliographiques

[1] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. Int. 30 (**2004**) 953–971.

[2] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (**2005**) 219–238.

[3] Karim, A. Bennani, et al. "Removal of basic dye" methylene blue" in aqueous solution by Safi clay." *Revue des Sciences de l'Eau* 23 (**2010**): 375-388.

[4] Haddou, Boumedienne, Jean-Paul Canselier, and Christophe Gourdon. "Use of cloud point extraction with ethoxylated surfactants for organic pollution removal." *The role of colloidal systems in environmental protection*. Elsevier, **2014**. 97-142.

PARTIE A

CHAPITRE I :

Extraction Par Point De Trouble

I.1 Introduction :

Les étapes de préconcentration et de séparation constituent des aspects cruciaux de la chimie analytique et posent un défi majeur aux chercheurs pour accroître la sensibilité et la sélectivité des méthodes utilisées. Diverses techniques ont été conçues pour atteindre cet objectif, telles que l'extraction en phase solide **[1,2]**, l'extraction liquide-liquide **[3]**, le transfert d'ions **[4]** et la Co-précipitation **[5]**.

L'Extraction par point de trouble (coacervat) qu'aborde notre travail. Cette dernière consiste à préconcentrer et séparer de des substances organiques et des ions métalliques en utilisant des méthodes respectueuses de l'environnement, ce qui présente de nombreux avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide traditionnelle **[6]**.

L'extraction de points de nuages peut être utilisée pour le préconcentrage et la séparation La méthode est rapide, peu chère, précise, sélective et précise, est une alternative plus écologique aux techniques de séparation conventionnelles ainsi qu'un excellent outil de spéciation même à l'échelle ultra-trace des analytes **[7]**. On la qualifie de procédé d'extraction verte car elle ne utilise ni solvants organiques toxiques ni quantité minimale de solvants **[8]**.

La procédure est basée sur la propriété d'un tensioactif non ionique de former des micelles dans des milieux aqueux lors d'un chauffage au-dessus d'une température définie (appelée point de trouble ou température de trouble) **[9]**.

I.2 Définition d'un surfactant :

Les tensioactifs, également connus sous le nom d'agents de surface ou de surfactant, sont des molécules amphiphiles, qu'elles soient naturelles ou synthétiques. Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes.

— **Une partie apolaire**, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).

— **Une partie polaire**, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). Comme le montre la figure 1.

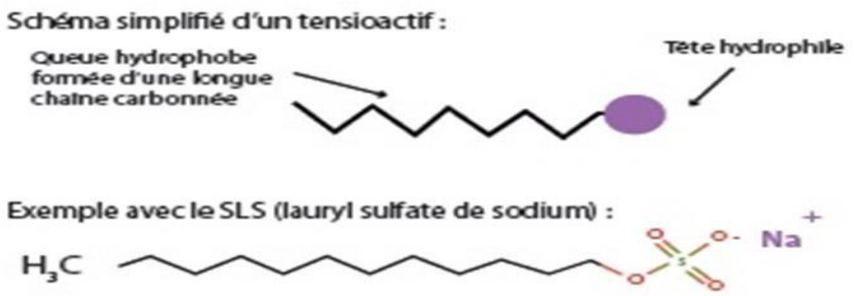


Figure 1 : *Représentation schématique d'un Surfactant*

Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non ioniques (s). Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés **[10].**

I.3 Classification des surfactants

On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques.

a) Surfactant anionique :

Les tensioactifs anioniques comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse (un anion organique tensioactif) et un cation, généralement de faible masse moléculaire, comme un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Ce groupe comprend : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement… **[11].**

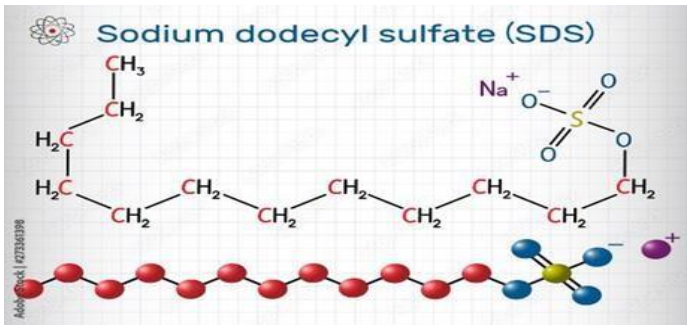


Figure 2 : *Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}\ H_{25}\ SO_4^-$,Na^+))*

b) Surfactant cationique :

Les surfactants comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce qui donne lieu à un cation organique tensioactif et à un anion plus petit. Ces tensioactifs sont généralement classés soit dans la famille des amines grasses, soit dans celle des hétérocycles azotés. En outre, leur caractéristique physico-chimique consiste à s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, habituellement hydrophiles, afin de les rendre lipophiles **[12].**

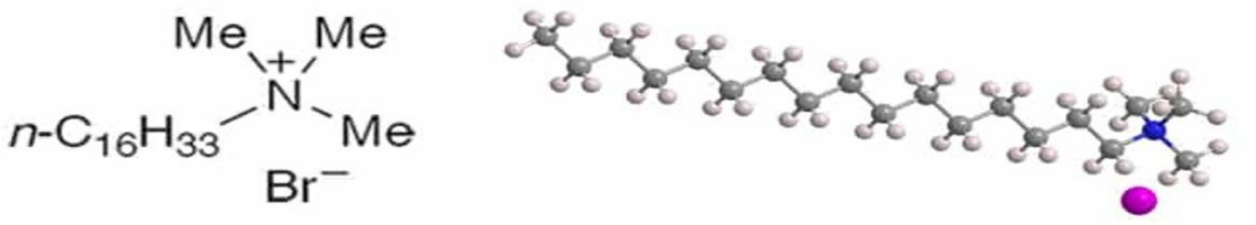


Figure 3 : *Le bromure de cétyltriméthylammonium ($CH_3(CH_2)_{15}\ N^+(CH_3)_3Br^-$)*

c) Surfactant zweterionique (Amphotères) :

Pour les agents de surface amphotères, la charge de la partie hydrophile est contrôlée par le pH de la solution. Ils peuvent donc agir comme des agents de surface anioniques dans une solution alcaline ou comme des agents de surface cationiques dans une solution acide. Ils sont très doux et ont d'excellentes propriétés dermatologiques. Il existe deux types de composés amphotères : les iminopropionates d'alkyle et les bétaïnes (amido) **[13].**

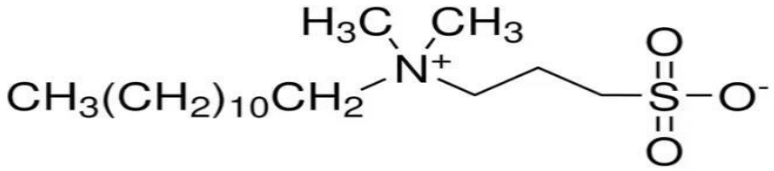


Figure 4 : *(N-dodécyl N,N-diméthylammonio propanesulfonate ($C_{14}H_{31}N^{+}$,$C_3H_6O_2SO^{-}$)*

d) Surfactant non ionique :

Les tensioactifs non ioniques ont commencé à acquérir une importance industrielle depuis la découverte, au début des années 1930, des dérivés éthoxylés produits par l'addition de l'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant des hydrogènes actifs. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans tous les domaines industriels, de la détergence domestique au textile, dans les préparations pharmaceutiques et dans l'agriculture, pour n'en citer que quelques-uns. Les surfactants sont composés de composés qui ne se dissocient pas en solution aqueuse : leur charge est donc à priori négligeable. Ils ont toutefois la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liens hydrogène avec des molécules d'eau **[10,14]** .

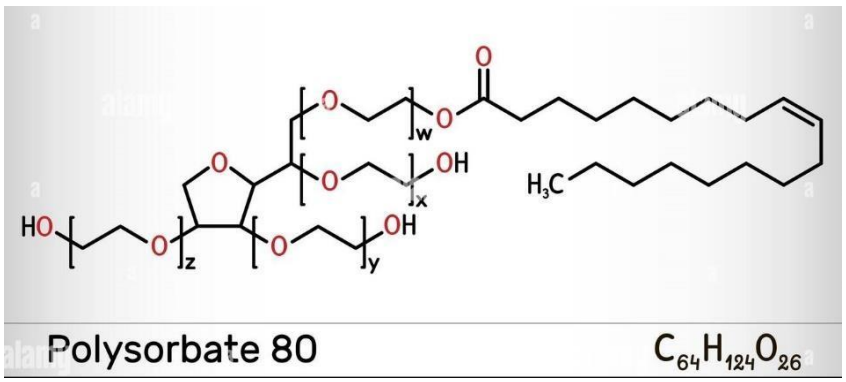


Figure 5 : *Exemple de tensioactif non ionique (polysorbate80 $C_{64}H_{124}O_{26}$)*

I.4 Point de trouble des surfactants non-ioniques :

Le point de trouble correspond à la température où une solution aqueuse micellaire se divise en deux phases non miscibles, l'une riche en surfactant, connue sous le nom de phase coacervat, et l'autre diluée. Le point de trouble est une valeur spécifique de chaque surfactant, qui peut varier de températures basses (4.5 °C) à des températures élevées (100 °C), en fonction du surfactant utilisé **[15].** En général, les surfactants non-ioniques se distinguent par des points de trouble bas tandis que les surfactants zwitterioniques sont caractérisés par des points de trouble élevés. En revanche, la présence d'additifs tels que les sels, les acides, les polymères et d'autres surfactants peut influencer la valeur du point de trouble **[16].** Lorsque les électrolytes sont présents et que le chauffage est effectué, les longues chaînes des tensioactifs se fusionnent en solution aqueuse en longues micelles géantes, ce qui rend la solution --viscoélastique **[17].**

I.5 Propriétés d'usage de tensioactifs :

Afin de définir quelques critères de choix des tensioactifs pour une utilisation donnée, il est nécessaire de rappeler quelques concepts de base concernant les propriétés des composés tensioactifs.

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- ***l'adsorption aux interfaces*** qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification .
- ***l'autoagrégation*** en solution ou micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification **[10,18].**

I.5.1 Adsorption aux interfaces :

Les molécules de tensioactifs comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide (eau-hydrocarbure ou huile), liquide-solide (eau-

surface apolaire, huile-surface polaire) qu'aux interfaces liquide-gaz (eau-air). Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante **[10,19].**

I.5.2 Auto-agrégation ou micellisation :

En cas de saturation de l'interface et d'atteinte d'une concentration donnée (Figure 6), les tensioactifs en solution se combinent pour former des agrégats ou des amas moléculaires auto-assemblés, connus sous le nom de micelles. La principale caractéristique des tensioactifs dans l'eau, avec leur adsorption aux interfaces, est probablement leur aptitude à former des agrégats ordonnés lorsque leur concentration dépasse un seuil spécifique, connu sous le nom de concentration micellaire critique (CMC). La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration où les tensioactifs commencent à former des micelles, les groupements hydrophiles sont en contact avec l'eau et les chaines hydrophobes forment le cœur des micelles **[20].**

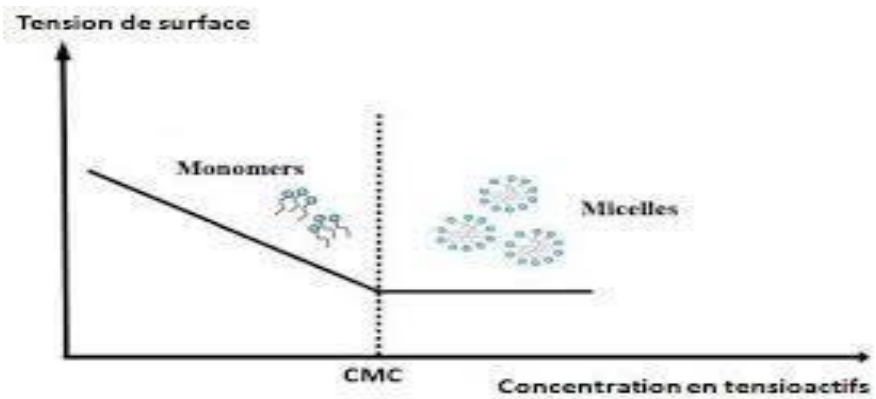


Figure 6 : *La Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif*

I.6 Extraction par point de trouble :

Cette méthode analytique a été utilisée initialement par Watanabe et Tanaka (1978) pour l'extraction d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses après addition d'un tensioactif non ionique et d'un agent chélatant approprié. Le point de trouble concerne les tensioactifs non ioniques, car leur capacité à se dissoudre dans l'eau découle principalement de leurs interactions avec le solvant. En cas d'agitation thermique, la tête polaire des tensioactifs est partiellement déshydratée par rupture des liaisons hydrogène avec l'eau lors de l'augmentation de la température d'une solution de tensioactif. La taille des micelles augmente rapidement si le nombre de ces liaisons hydrogène ne suffit pas à contrebalancer les forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées, ce qui entraîne une agrégation des micelles en « super-micelles ».

La démixtion entre une phase riche en tensioactifs, connue sous le nom de coacervat, et une phase plus diluée, dont la concentration en tensioactifs est habituellement proche de la CMC, est le signe du trouble. On peut résoudre cette démixtion en refroidissant la solution à une température inférieure à la température de trouble, ce qui permet de rendre le milieu homogène **[21].**

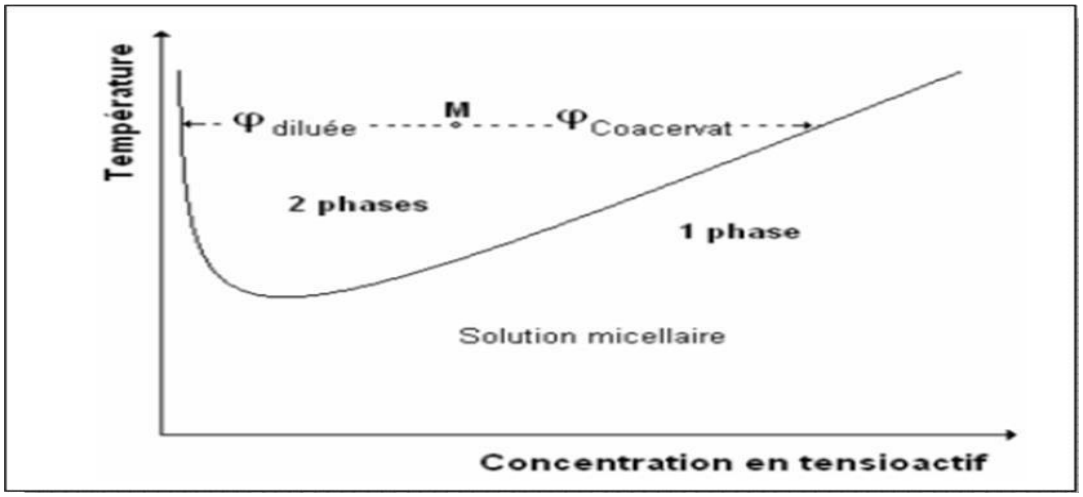


Figure 7 : *Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.*

I.6.1 Intérêt de la méthode de point trouble :

L'utilisation de systèmes micellaires comme une alternative de séparation présente les avantages suivants :

- Cette méthode est facile, car elle nécessite peu de étapes pour extraire un analyte et se déroule rapidement.
- L'extraction peut être effectuée à des températures basses (1-65 °C), ce qui réduit le risque de détérioration des échantillons. Effectivement, en fonction des surfactants employés et de leur concentration, les températures nécessaires pour atteindre le point trouble sont relativement faibles.
- Le processus d'extraction au point trouble n'est pas très onéreux, car il ne requiert qu'un système de chauffage, une centrifugeuse et une petite quantité d'agents complexants et de micelles. En comparaison avec les extractions qui requièrent des solvants organiques, l'extraction au point trouble requiert une quantité limitée de solvant **[22]**.
- Ce genre d'extraction permet d'obtenir un facteur de préconcentration très élevé avec des solutions contenant une concentration élevée d'analyte, car il y a peu de perte d'analyte et l'extraction est très efficace dans la séparation des phases, ce qui entraîne un bon rendement.
- En fonction des surfactants employés, cette méthode est perçue comme "écologique" car elle a peu d'impacts sur l'environnement.1 En outre, les surfactants utilisés peuvent présenter des propriétés non toxiques et non volatiles, ce qui rend la méthode plus sûre à utiliser, à la différence d'autres méthodes qui utilisent des solvants organiques **[23]**.

I.6.2 Principe d'extraction au point de trouble :

Les solubles aqueuses des surfactants présentent un intérêt majeur **[24]** lorsque les monomères interagissent pour créer des agrégats supramoléculaires connus sous le nom de micelles. Au sein de ces micelles, les têtes polaires ont tendance à se diriger vers la solution en masse et à interagir avec les dipôles d'eau et les composés ioniques connus. En revanche, les chaines hydrophobes se structurent de manière à réduire leurs interactions avec les dipôles, ce qui entraîne la formation de structures micellaires avec une surface polaire et un cœur non polaire.

Le processus d'extraction par point de trouble est généralement composé de trois étapes **[25]** :

a) La solubilisation des analytes consiste à lier les agrégats micellaires aux analytes à extraire, qui se trouvent dans la matrice d'origine.

b) Le problème (Clouding) : Le trouble commence lorsque la lumière visible se disperse dans la solution, ce qui entraîne la présence d'agrégats micellaires, comme illustré dans la figure 8. Il se manifeste à une température spécifique et se distingue par la température du point de trouble.

c) Lorsque la température atteint une température limite, appelée « température du point de trouble », la solution se divise en deux phases non miscibles.

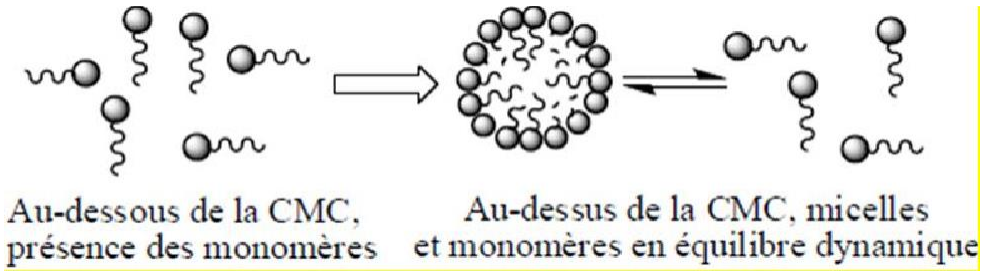


Figure 8 : *La formation des agrégats micellaires*

I.6.3 Effet des tensioactifs sur le point de trouble :

Le point de trouble des tensioactifs non ioniques augmente considérablement lorsque l'on ajoute une faible quantité d'un tensioactif anionique ou cationique **[26].** Selon les recherches de Gu et Galera **[27]**, l'ajout de 1,25 mM dedodécylsulfate de sodium (SDS) ou de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) à une solution de Triton X-114 à 1% massique entraîne une augmentation du point de trouble de 50°C (de 25°C à 75°C). La formation de micelles mixtes est responsable de cette augmentation. Le point de trouble d'un agent non ionique peut être augmenté en général en ajoutant un autre tensioactif polyéthoxylé à une température de trouble plus élevée [**28,29].**

I.6.4 Effet des électrolytes sur le point de trouble :

L'influence de différents types d'électrolytes sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques a fait l'objet de nombreux travaux, menés notamment par Schott et ses collaborateurs (Schott et al., 1983 ; Schott et al., 1984 ; Schott, 1995). À des concentrations inférieures à 0,01 M, la majorité des électrolytes n'ont pas d'effet significatif sur le point de trouble des solutions de tensioactif non ionique **[30].** Cependant, plusieurs chercheurs ont prouvé que les électrolytes diminuent habituellement le point de trouble, mais les concentrations nécessaires pour provoquer cet effet sont généralement élevées (plus de 0,1 M) **[31].** Le point de trouble diminue lorsque les électrolytes sont ajoutés aux solutions de tensioactif non ionique, car le phénomène de relargage (salting-out) affaiblit la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif en raison de la solvatation des ions. Le relargage est principalement causé par l'anion de l'électrolyte **[32].** Le cation joue un rôle moins important car il peut se combiner avec les atomes d'oxygène des fonctions éther du tensioactif. L'ordre des ions est basé sur leur pouvoir décroissant sur le point de trouble **[33]** :

- Pour les cations : Ba^{2+}, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^{2+} , Rb^{+} , $NH_4{}^{+}$, K^{+} , Na^{+} , Li^{+} .
- Pour les anions (série de Hofmeister): CH_3COO^{-}, Cl^{-} , Br^{-} , $NO_3{}^{-}$, I^{-} , SCN^{-} , $ClO_4{}^{-}$ et $SO_4{}^{2-}$.

I.7 Applications :

L'extraction au point de trouble est une méthode couramment employée dans divers domaines, comme l'extraction des métaux lourds **[34,40],** l'extraction des protéines **[41]**, la dégradation des sols pollués **[42]**, le traitement des eaux **[43-47]** et des hydrocarbures **[48],** ainsi que l'élimination des toxines **[49].**

Conclusion :

En conclusion, l'extraction au point de trouble est une méthode économique, rapide pour extraire différents polluants organiques et inorganiques de différentes natures. En raison de son efficacité, de sa polyvalence et de son coût abordable, il devrait apporter une amélioration significative à la chimie analytique dans ce domaine, qu'il s'agisse des applications analytiques ou du développement de la séparation de phase **[50].**

Références chapitre I :

[1] W. Mortada, I. Kenawy, Y.A. El-Reash, A. Mousa, Modification de la cellulose assistée par micro-ondes par l'acide gallique et son application pour l'élimination de l'aluminium à partir d'échantillons réels, Int. J. Biol. Macromol. 101 (**2017**) 490-501.

[2] M.A. Hachem, M.M. Elnagar, I.M. Kenawy, M.A. Ismail, Synthèse et application de cellulose modifiée par hydrazono-imidazoline pour la séparation sélective des métaux précieux à partir d'échantillons géologiques, Carbohydrate Polymers (**2020**) 116177.

[3] R. Sulaiman, I. Adeyemi, S.R. Abraham, S.W. Hasan, I.M. AlNashef, Extraction liquide-liquide des chlorophénols des eaux usées à l'aide de liquides ioniques hydrophobes, J.Mol. Liq. 294 (**2019**) 111680.

[4] S. Santana-Viera, MET. Padrón, Z. Sosa-Ferrera, J.J. Santana-Rodríguez, Quantification des composés cytostatiques du platine dans les eaux usées par spectrométrie de masse à plasma inductif après extraction par échange d'ions, Microchem. J.157 (**2020**) 104862.

[5] Z. Arslan, T. Oymak, J. White, Coprécipitation/préconcentration de Mg (OH) 2 assistée par triéthylamine pour la détermination des métaux traces et des éléments de terres rares dans l'eau de mer par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), Anal. Chim. Actes 1008 (**2018**) 18-28.

[6] P. Samaddar, K. Sen, Extraction du point de trouble : une méthode durable de préconcentration et de spéciation élémentaires, J. Ind. Eng. Chimique. 20 (4) (**2014**) 1209-1219.

[7] Mandal, Swadesh, and Susanta Lahiri. "A review on extraction, preconcentration and speciation of metal ions by sustainable cloud point extraction." Microchemical Journal 175 (**2022**): 107150.

[8] M. Llompart, M. Celeiro, T. Dagnac, Extraction assistée par micro-ondes de produits pharmaceutiques, de produits de soins personnels et de contaminants industriels dans l'environnement, TrAC, Trends Anal. Chimique. (**2019**).

[9] K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Dabioch, Ligands organiques formant des complexes dans l'extraction du point de trouble des ions métalliques : une revue, Talanta 110 (**2013**) 202-228.

[10] https://www.techniques-ingenieur.fr.

[11] D Attwood , A T Florence , Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology Chapman and Hall, Londres **1983**.

[12] E Jungerman, "Cationic Surfactants", M. Dekker Eds., New York, **1970**,19-27.

[13] Martins, Giselle, and M. F. R. G. Dias. "Chapter 27-Hair Cosmeceuticals." *Alopecia. Elsevier* (**2019**): 285-293.

[14] BOULENOUAR, imane, et al. synthese des acides phosphoniques et leurs applications a l'extraction liquide-liquide des actinides et des lanthanides. **2016**. phd thesis page28.

[15] F.H. Quina, W.L. Hinze, Surfactant-mediated cloud point extraction: an environmentally benign alternative separation approach, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (**1999**) 4150–4168.

[16] M. Moradi, Y. Yamini, Application of vesicular coacervate phase for microextraction based on solidification of floating drop, J. Chromatogr. A 1229 (**2012**) 30–37.

[17] H. Yin, Y. Lin, J. Huang, Microstructures and rheological dynamics of viscoelastic solutions in a catanionic surfactant system, J. Colloid Interface Sci. 338 (**2009**) 177–183.

[18] BENKHEDJA, Houaria. Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs. **2015**. PhD Thesis.

[19] S Ide and M Takagi ; Journal of Analytical Science, 2(3), 265-269 **1986**.

[20] NOGUEIRA DUARTE, Lindemberg de Jesus. Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. **2005**. PhD Thesis.

[21] Camille LUDOT: Développement de méthodologies de synthèse de tensioatifs glycosidiques a partir de biomasse lignocellulosique.Thèse de doctorat , Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE, **2013**.

[22] BEZERRA, Marcos de Almeida; ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi; FERREIRA, Sérgio Luis Costa. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. Applied Spectroscopy Reviews, **2005**, 40.4: 269-299.

[23] SAMADDAR, Pallabi; SEN, Kamalika. Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2014**, 20.4: 1209-1219.

[24] Pallabi Samaddar, Kamalika Sen, Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation Review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (**2014**) 1209–1219 .

[25] Shunping Xie, Man Chin Paau, Cheuk Fai Li , Dan Xiao, Martin M.F. Choi, Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction: areview, Journal of Chromatography A, 1217 (**2010**) 2306–2317.

[26]. P. Mukherjee et coll., Clouding behaviour in surfactant systems, Advances in Colloid and Interface Science **2011**, 162, 59-79.

[27]. S. Kumar, K. U. Din, Effect of Additives on the Clouding Behavior of Sodium Dodecyl Sulfate + Tetra-n-butylammonium Bromide System, Journal of surfactants and detergents **2004**, 7:3, 271-275.

[28]. B. S. Valaulikar, C. Manohar, The mechanism of clouding in triton X-100: The effect of additives, J Colloid Interface Sci. **1985**, 108, 403.

[29]. M. N. Garcıa-Lisbona et coll., An Examination of the Cloud Curves of Liquid−Liquid Immiscibility in Aqueous Solutions of Alkyl Polyoxyethylene Surfactants, J Am Chem Soc. **1998**, 120:17, 4191-4199.

[30]. M. Jan et coll., Clouding behavior of nonionic–cationic and nonionic–anionic mixed surfactant systems in presence of carboxylic acids and their sodium salts, Colloid Polym Sci **2007**, 285, 631-640.

[31]. B. Haddou , Purification d'effluents par extraction à deux phases aqueuses, Thèse de doctorat en génie des procédés et de l'environnement **2003**, Institut national polytechnique, Toulouse, p21.

[32]. S. Kumar, Z. A. Khan, and K. U. Din, Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: Role of the counterion, Journal of surfactants and detergents **2004**, 7:4, 367-371.

[33]. M. Hadj Youcef, Extractions synergiques du cuivre (II) à l'aide d'ortho-hydroxy-bases de Schiff, en présence d'agents surfactants, Thèse de doctorat en chimie **2013**, Université Mohamed Boudiaf (USTO), Oran, p58.

[34] Raúl A. Gila, * , José A. Saloniaa, José A. Gásqueza, Alejandro C. Olivierib, Roberto Olsinaa, Luis D. Martineza Microchemical Journal 95 (**2010**) 306–310 Flow injection system for the on-line preconcentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN–ICP OES.

[35] Jamshid L. Manzoori*, Ahad Bavili-Tabrizi The application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry Microchemical Journal 72 **2002** 1 7

[36] George L. Donatia , Clésia C Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry Microchemical Journal 82 (**2006**) 189 – 195.

[37] Nascentesb, Ana Rita A. Nogueirac, Marco A.Z. Arrudad, Joaquim A. Nóbregaa,* Spectrochimica Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples A. Safavia ,∗, H. Abdollahib, M.R. Hormozi Nezhada, R. Kamalia Acta Part A 60 (**2004**) 2897–2901

[38] Hélen C. Rezendea, Clésia C. Nascentesb, Nívia M.M. Coelhoa, * Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry Microchemical Journal 97 (**2011**) 118–121

[39] İlknur Durukan * , Çiğdem Arpa Şahin, Nuray Şatıroğlu, Sema Bektaş Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry Microchemical Journal 99 (**2011**) 159–163

[40] Valfredo Azevedo Lemos * , Graciete Teixeira David Cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples Microchemical Journal 94 (**2010**) 42–47

[41] SAITOH* and WILLIE L. HINZEt Talanta, use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins tohru vol. 42, no. l, 1995, pp. 119-127

[42] G,~.BOR KOMAROMY-HILLER and RAY VON WANDRUSZKA* decontamination of oil-polluted soil by cloud point extraction talanta, **1995** vol. 42, no. i, pp. 83-88

[43] Halil İbrahim Ulusoy* , Ramazan Gürkan, Ümmügülsüm Aksoy, Mehmet Akçay Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS Microchemical Journal 99 (**2011**) 76–81

[44] Nahid Pourreza * , Mohammad Reza Fat'hi, Ali Hatami Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products Microchemical Journal 104 (**2012**) 22–25

[45] Apichai Santalada, Supalax Srijaranaia, * , Rodjana Burakhama, Tadao Sakaib, Richard L. Demingc Acid-induced cloud-point extraction coupled to spectrophotometry for the determination of carbaryl residues in waters and vegetables Microchemical Journal 90 (**2008**) 50–55

[46] C. Padrón Sanz, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodr´ıguez∗Extraction and preconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins using the cloud-point methodology Application to their determination in water samples by high-performance liquid chromatography Analytica Chimica Acta 470 (**2002**) 205–214

[47] Jianrong Chen, Khay Chuan Teo∗ Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction Analytica Chimica Acta 434 (**2001**) 325–330

[48] Jing-Liang Li a and Bing-Hung Chen a,b, ∗ Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process Journal of Colloid and Interface Science 263 (**2003**) 625–632

[49] HongXia Yua, Ben Kwok-Wai Manb, Lily Lee-Ni Chanb, Michael Hon-Wah Lamb ,∗, Paul K.S. Lamb, Liansheng Wanga, Hongjun Jina, Rudolf S.S. Wub Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters Analytica Chimica Acta 509 (**2004**) 63–70

[50] Boulenouar Imane: Synthèse des acides phosphoniques et leur applications a l'extraction liquide-liquide des actinides et des lanthanides. Thèse de doctorat, **2016**. Université Djillali liabes Sidi bel Abes .

CHAPITRE II :

Généralités sur les colorants

II.1 Introduction :

Aujourd'hui, l'industrie des colorants est un secteur majeur de la chimie. Les colorants sont employés dans différents secteurs, comme la teinture des fibres textiles, du papier, du cuir et du bois, les peintures, les encres, les vernis, et même comme additifs colorants dans les produits alimentaires et pharmaceutiques. Les domaines d'application comprennent également les cosmétiques, la coloration des métaux, la photographie, la biologie et les indicateurs colorés **[1].** Un colorant a deux caractéristiques distinctes, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et la capacité à s'adhérer à un support comme une fibre (Hammami , 2008). Les colorants sont des substances aromatiques organiques qui reposent principalement sur la structure du benzène. Les colorants employés dans les eaux industrielles, notamment dans les textiles, sont généralement des colorants azoïques (60 à 70 % de la production mondiale totale). Les colorants azoïques sont des substances qui possèdent une ou plusieurs liaisons -N=N- dans leur structure, appelées structure chromophore, qui confèrent une couleur en absorbant l'énergie lumineuse **[2].**



Figure 9 : *Illustrations de colorants*

II.2 Généralités sur les colorants :

Les colorants représentent une gamme étendue et diversifiée de substances, qui ont la capacité inhérente de teinter de manière durable différents matériaux tels que les textiles, les cuirs ou les papiers. Leur composition est essentiellement aromatique, avec des électrons hautement délocalisés capables d'absorber la lumière à des longueurs d'onde particulières.La capacité d'un composé organique à agir en tant que colorant repose étroitement sur sa structure et sa composition chimique.

En règle générale, les substances employées à cette fin sont des composés organiques insaturés et aromatiques, offrant une palette de teintes vibrantes et durables grâce à leur configuration moléculaire particulière.

La composition chimique des colorants organiques joue un rôle essentiel pour leur aptitude à donner des teintes distinctes et séduisantes aux matériaux qu'ils teignent, ce qui en fait des composés précieux dans de nombreux secteurs, de l'industrie textile à l'art de la coloration **[3].**

II.3 Propriétés générales des colorants :

Les colorants ont un ensemble de caractéristiques générales qui les rendent essentiels dans de nombreuses applications. Leur aptitude à teindre de manière durable divers matériaux est le résultat de leur structure moléculaire, avec des électrons hautement délocalisés capables d'absorber et de diffuser la lumière. Cette absorption sélective des longueurs d'onde de la lumière visible permet aux colorants de produire une large gamme de couleurs éclatantes. En outre, les colorants sont fréquemment solubles dans des solvants appropriés, ce qui facilite leur incorporation dans les matériaux à teinter. Une fois fixés sur le substrat, ils assurent une couleur durable et permanente grâce à leur stabilité chimique et leur résistance à la dégradation. Il est possible d'ajuster les propriétés physico-chimiques des colorants, telles que leur affinité pour les fibres textiles ou leur réactivité avec les agents de fixation, afin de répondre aux exigences spécifiques de chaque application. Les colorants sont donc des substances très utiles et essentielles pour la coloration de tout, depuis les vêtements jusqu'aux œuvres d'art et aux matériaux industriels **[4].**

II.4 Définition d'un colorant :

Un colorant est une substance colorée qui confère à d'autres objets une coloration persistant. Il s'agit, par définition, d'une substance très colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore **[2].** Un colorant est un matériau qui absorbe certaines radiations lumineuses dans la gamme visible (380 à 750 nm) **[5].** La composition des colorants est habituellement composée de groupes constitutifs de la couleur, les chromophores, et de groupes constitutifs de la fixation, les auxochromes (Tableau 1).

Tableau 1 : *Principaux groupes chromophores et autochromes classés par intensité croissante* ***[6].***

Groupes chromophores	Groupes autochromes
Azo (–N=N–)	Amino ($–NH_2$)
Nitroso (–NO ou –N–OH)	Méthylamino ($–NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($–N(CH_3)_2$)
Vinyl (–C=C–)	Hydroxyl (–HO)
Nitro ($–NO_2$ ou =NO–OH)	Alkoxyl (–OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.5 Différents types de colorants :

La mauvéine, premier colorant artificiel, fut trouvé par Perkin en 1856 et utilisé sur la soie et le coton. D'autres colorants ont également été fabriqués en fonction de leur composition végétale, minérale ou chimique. Maintenant, ils sont classés selon leur couleur, leur nom commercial, leur mode d'utilisation et leur code correspondant. Les teintes les plus utilisées sont classées selon leur classe, leur nuance et leur ordre. On peut aussi classer selon la nature chimique ou le champ d'application (Needles et al,1986).

II.6 Classification des colorants :

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques.

II.6. 1 Classification d'origine naturelle :

Un colorant naturel est un produit naturel, qu'il soit minéral, végétal ou animal, qui présente une teinte**[7].** Actuellement, la valeur économique des colorants organiques naturels a considérablement diminué. En raison de leur cherté, on ne les utilise que pour des traitements spéciaux dans l'industrie textile, du cuir et du papier.

Les colorants naturels sont fabriqués à partir d'éléments naturels en utilisant des procédés simples tels que le chauffage ou le broyage.. Parmi tous ces colorants naturels, on peut distinguer deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve **[8].**

• Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse

• Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance.

• Le jaune est obtenu à partir du safran.



Figure 10 : *L'indigo*



Figure 11 : *Le safran*



Figure 12 : *Les racines de garance*

II.6 .2 Classification origine synthétique :

Les colorants synthétiques sont des substances fabriquées à partir de molécules telles que le benzène **[9].** Les intermédiaires sont fabriqués à partir des matières premières, grâce à une série de procédés chimiques, Il s'agit de remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit initial par des substances spécifiques. Ensuite, ces intermédiaires seront utilisés pour créer le colorant final **[10].** Leur synthèse relativement simple, la rapidité de production et la diversité de leurs couleurs font qu'elles sont de plus en plus utilisées dans les domaines de la coloration et des textiles **[11].**

A) Les colorants solubles dans l'eau :

Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

a) Les colorants acides :

Leur molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides ; en solution il apparaît donc des anions. Ces colorants sont appelés colorants acides ou anioniques car ils contiennent des groupes tels que l'acide sulfonique dans leurs molécules ; destinés principalement à la teinture des fibres de protéines comme la laine et la soie, ils sont solubles dans l'eau et doivent être fixés sur le tissu à un pH acide **[2].**

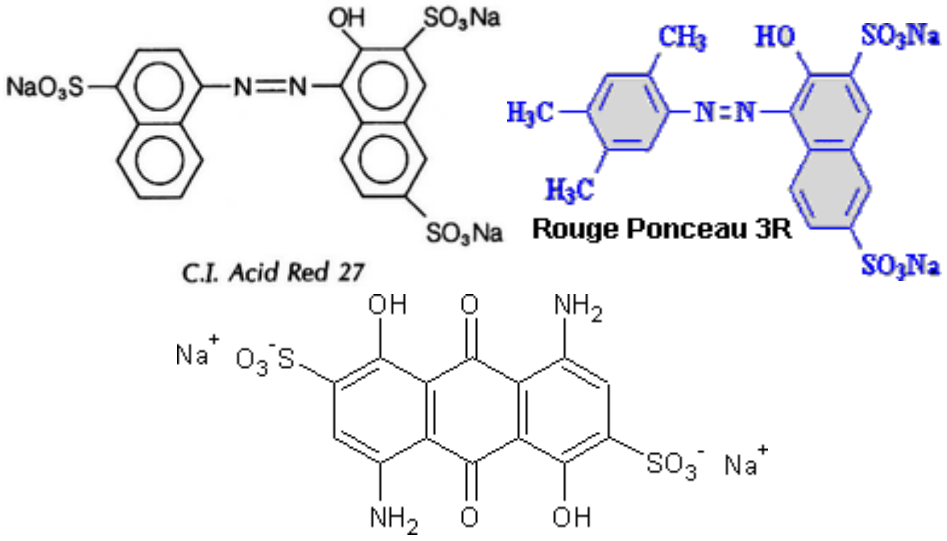


Figure 13 : *Structure des Colorants acides.*

b) Les colorants directs ou substantifs :

L'application directe de ces colorants sur la matière à colorer est possible, sans nécessiter de fixateur. Ces colorants peuvent adhérer directement aux fibres du tissu sans nécessiter de produits chimiques supplémentaires ; On le retrouve souvent dans la teinture des tissus en coton et en lin **[12].**

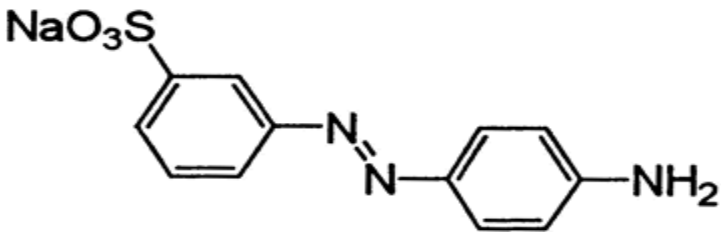


Figure 14 : *Orange direct 61*

c) Colorants à mordants :

Les colorants à mordants sont généralement des composés renferment un ligand fonctionnel qui peut effectivement réagir avec un sel d'aluminium, de chrome. Ainsi, il y a divers complexes colorés avec le textile, tels que le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer **[13].** Ces intermédiaires sont de deux types : Soit un ion métallique : Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, ou Fe^{2+}, Cu^{2+}, … Soit un polyphénol.

Les liaisons font intervenir les doublets des atomes d'oxygène, donneurs d'électrons

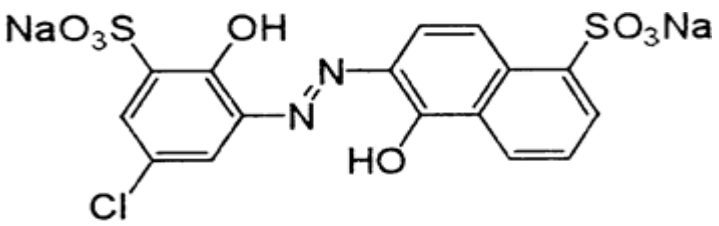


Figure 15 : *C.I.Mordant Blue 9,C.I.*

d) Colorants basiques ou cationiques :

Ces colorants sont employés dans les textiles synthétiques tels que la soie et la laine, et, dans une moindre mesure, dans les textiles naturels tels que le coton à fibre naturelle comme le coton. Leur fixation est faible et leurs couleurs sont vives. **[2].**

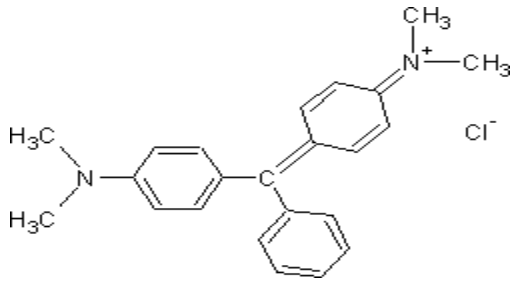


Figure 16 *: violet cristal*

e) Colorants métallifères :

Dans ce cas, l'élément métallique est inclue dans la molécule de colorant. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant **[1].** Ce sont des colorants dus à des complexes métalliques. Exemple d'un colorant azoïque qui a fixé du chrome Cr^{3+} .

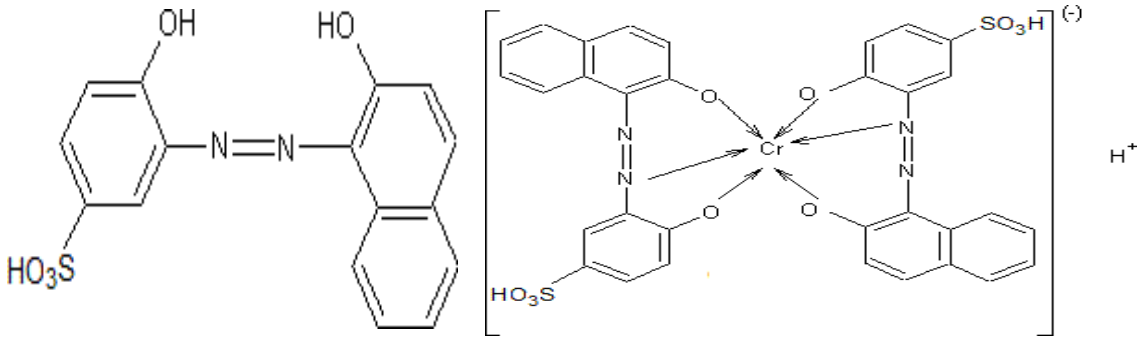


Figure 17 *: Colorants métallifères*

f) Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation **[14].**

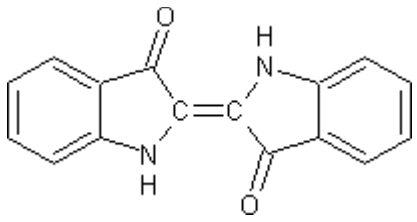


Figure 18 : *structure du colorant de cuve*

g) Colorants azoïques insolubles :

On appelle ainsi des colorants qui sont synthétisés sur la fibre. En pratique, la synthèse est une copulation avec un phénol et le colorant est un azoïque .Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant).

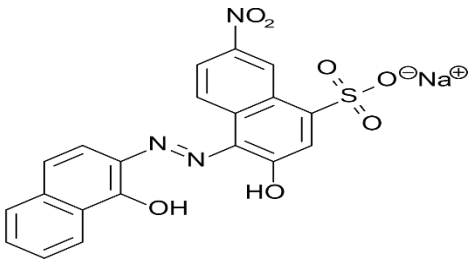


Figure 19 : *Noir Eriochrome T*

h) Les colorants formés par oxydation :

Certains corps, comme l'aniline, sont absorbés directement ou après mordançage des fibres végétales ou animales, et donnent après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits colorés. Le « noir d'aniline » est le nom le plus connu. **[15].**

i) Colorants pigmentaires :

Ils sont de petites particules colorées qui ne se dissocient pas dans l'eau. On réalise la liaison entre le pigment et la fibre en utilisant un liant adéquat, comme une résine synthétique. Il est également possible de disperser ces pigments au sein de la masse filable **[16].**

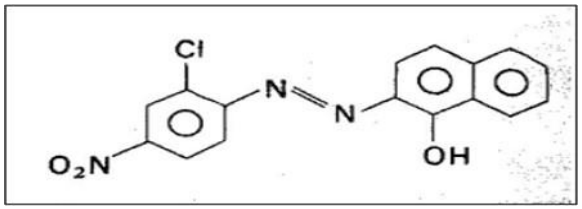


Figure 20 : *Rouge permanent R*

II.7 Description générale du colorant bleu de méthylène

Colorant étudié : bleu de méthylène :

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'extraction de colorant de bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses.

Les colorants synthétiques sont les colorants les plus utilisés à l'échelle industrielle et rejetés dans la nature, voire les principaux polluants de l'eau. Les colorants azotés, comme le bleu de méthylène, représentent 15 % de ces colorants. De plus, la sélection du bleu de méthylène en tant que mélange organique est associée à sa structure moléculaire stable **[17].** Le chlorure de méthylthioninium (ou Blue de méthylène) est un composé organique connu sous le nom systématique de 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium. Il est facilement soluble dans l'eau et encore plus soluble dans l'alcool, Ce colorant est le plus fréquemment employé pour la teinture du coton, du bois et de la soie **[18].**



Figure 21 : *La structure moléculaire de colorant de bleu de méthylène*

II.7.1 Propriétés physico-chimiques

Le bleu de méthylène (voir Tableau 2) colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}Cl\ N_3S$, une masse molaire de 319,852 g/mol,

Il est un dérivé azoté qui se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Le modèle de contaminant organique est fréquemment employé en raison de sa structure moléculaire stable.

Tableau 2 : *Les caractéristiques et propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène* ***[19].***

Propriétés physico-chimiques de BM	
Synonyme	Chlorure de méthylthioninium C.I. 52015 C.I. Basic bleu 9
Formule brute	C16H18ClN3S
Famille	Colorant basique
Masse molaire	319,852 ± 0.022 g/mol C 60,08 %, H 5.67 %, Cl 11.08 %, N 13.1%, S 10.03 %
Point de fusion (°C)	190
Ph	5.9
Pka	3.8
Solubilité	50 g/L eau à 20 °C 10 g/L éthanol à 20 °C
λ Max (nm)	664
Structure	

II.7.2 Utilisation

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans divers domaines tels que la chimie, la médecine, la dentisterie et l'industrie de la teinture pour la teinture du coton, du bois et du papier **[20].** Grâce à sa composition moléculaire stable, il est employé comme modèle de polluants organiques .Quelques applications du bleu de méthylène **[21]** sont les suivantes :

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique, un antirhumatismal;
- Coloration du coton, bois, soie et papier ;
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses ;
- Un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique ; … etc.

II.7.3 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'hommedepuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament **[23],** néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée . Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux **[22]**.

Références chapitre II :

[1] samiha HAMMAMI, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse doctorat université paris-est, université tunis el manar, **2008**.

[2] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Eddition **1989** Paris.

[3] MAJDA, HASSENI. Effet d'additif sur les propriétés d'un polymère semi_conducteur à base de polyaniline _Modélisation_.

[4] AHROUCH, Mohammadi, et al. Application d'argiles locales du nord du maroc pour le traitement des effluents liquides contaminés par les colorants organiques et les métaux lourds. **2021**. PhD Thesis.

[5] HAMMACHI, Hanane; FAFA, Loubna; AKIKA, F. Z. Etude de l'adsorption de deux colorants sur les systèmes NiAl2O4 et NiAl2O4/CeO2 et leur élimination photo-catalytique sous irradiation solaire. **2021**. PhD Thesis. université de jijel.

[6] Merouani S., Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, These de Doctorat, Université Badj Mokhtar-Annaba, Algeria , **2010**.

[7] Khaoula Sehailia & Fatma Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, **2019**, page 4,6,16,17,19

[8] benaissa AKILA, kacem CHAOUCHE, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, **2010**/**2011**.

[9]. L. Hansser, «Tartrazine on trial». Fd. Chem. Toxicol. 1984, 22, 1019-1026..

[10] Chetioui SOUHEYLA, Structures et propriétés physico - chimiques de substances colorantes de synthèse, Mémoire Présenté de Magister, Université Mentouri Constantine, **2010**.

[11]. T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». Environ. Health prespect, **1981**,15, 255- 270..

[12]. G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile **1982**.

[13] ERRAIS. E, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants

[14] BARKA. N, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, thèse de doctorat, Université de Ibn Zohra Agadir, (**2008**).

[15]. T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, Chem. Ind, 12, 523. **1957**.

[16] Lederer, J., Encyclopédie de l'hygiène alimentation Tome IV Edition Nauewelearts. Malone S.A. Edition (**1986**).

[17] Baghriche, O.; Djebbar, K.; Sehili, T., ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE (VERT DE METHYLE) SUR DU CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX. **2008**.

[18] Wiklund, L.; Basu, S.; Miclescu, A.; Wiklund, P.; Ronquist, G.; Sharma, H. S., Neuro- and cardioprotective effects of blockade of nitric oxide action by administration of methylene blue. Annals of the New York Academy of Sciences **2010**, 1122 (1), 231-244.

[19] Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G., Adsorption of methylene blue on kaolinite. Applied clay science **2002**, 20 (6), 295-300.

[20] Uddin. M.T, Islam. Md. A, Mahmud. S, Rukanuzzaman. Md, Adsorptive removal of methylene blue ,164 (**2009**) 53–60.

[21] Ala Abdessemed. Elimination des polluants organiques par méthodes physicochimiques et photochimiques en milieux aqueux. Cas de l'éthyle violet et du rouge congo (séparés et mélangés) et de la monochloramine.Thèse de Doctorat. UniversitéMentouri,Constantine,[s.d].

[22] J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. JhonLibbeyEurotext (**2000**)

[23] Fatma, L. Contribution à la décoloration des résiduaires textiles par des argiles naturelles. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, **2008**.

PARTIE PRATIQUE

Résultats Et Discussion

Cette partie est subdivisée en deux sous parties ; dont la première est consacrée à l'étude expérimental, alors que la seconde est dédiée à l'exploitation des résultats de l'extraction par coacervat (point de trouble). L'application à l'élimination d'un colorant anionique a été aussi examinée.

I. ETUDE EXPERIMENTAL

I.1 Réactifs et appareils utilises

A. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : *Récapitulatif des réactifs utilisés*

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique)	$C_{10}H_{18}N_2Na_2O_{10}$	BIOCHEM Chemopharma
Triton X-114 : (1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol)	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ n = 7-8 cloud point 23 °C	Sigma-Aldrich
p-octylpolyethyleneglycolphenyether (Triton X-100)	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ (n = 9-10)	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	HNO_3	Panreac
Hydroxyde de soude	NaOH	BIOCHEM Chemopharma
Chlorure de potassium	KCl	Riedel De Haen
Nitrate de potassium	KNO3	BIOCHEM Chemopharma
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	BIOCHEM Chemopharma

- **Description du Triton X-114**

Triton X-114 (Tx-114) 1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol est un détergent non ionique de masse molaire M = 537 g/mol, possédant des propriétés tensioactives, ce qui rend la molécule capable de former des micelles dans la solution à analyser..

Triton X-114 est utilisé dans les applications biochimiques pour solubiliser et séparer les protéines en raison de son point de trouble bas (23 ° C). À des températures supérieures au point de trouble, les solutions de détergent se séparent en phases aqueuse et enrichie en détergent.

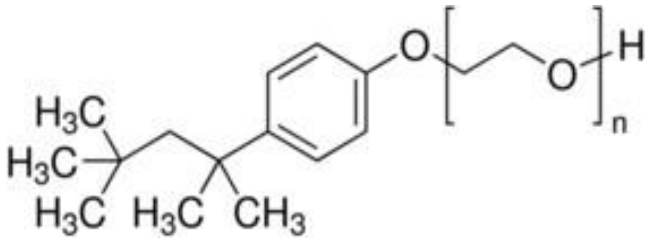


Figure 22 : *structure de surfactant Triton X-114*

- **Description du Triton X-100**

Le p-octylpolyethyleneglycolphenyether, dont le nom commercial est le Triton X-100 est une molécule appartenant à la famille des surfactants non-ioniques, c'est un liquide visqueux blanc. Il possède la structure chimique représentée dans la figure 23. Il dispose les propriétés physicochimiques mentionnées dans le tableau 4 **[1,2].**

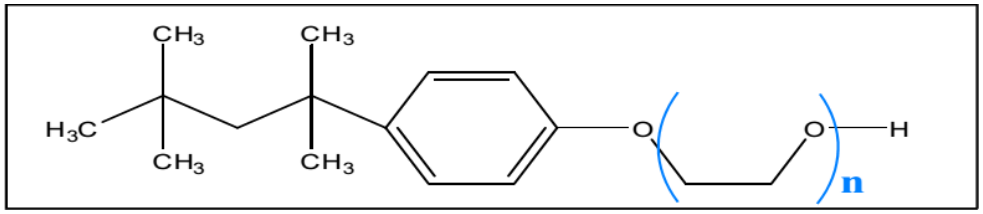


Figure 23 : *structure du p-octylpolyethyleneglycolphenyether*

Ou n = 9.6 pour le triton X-100, est le nom le plus courant le plus rencontré dans la littérature, le Triton X-100 vu son large usage comme surfactant dans le domaine de l"extraction au point de trouble, disponible, non toxique, son prix relativement bas.

Tableau 4: *Propriétés physico-chimiques du TX-100*

Etat physique	Liquide transparent	
Odeur	Inodore	
Rapport molaire	9.5	
Point de trouble (°C)	65	
CMC	0,27 mM	
Pression de vapeur h Pa	< 0,01	
Masse volumique (g .cm^{-3})	1 ,07	
Viscosité	25°C	240
	60°C	43
	100°C	13
Solubilité	Très soluble	
Point d'ébullition (°C)	270	
Pour Point (°C)	7	
Point de flammabilité(°C)	288	
Specific gravity (25/25°C)	1.065	

- **Description du L'Ethyl Di-amine Tetra Acitique :**

L'EDTA est une substance complexe employée dans divers secteurs (traitement de l'eau, détergents, textile, photographie, pâte à papier, agroalimentaire, cosmétique, agriculture...).

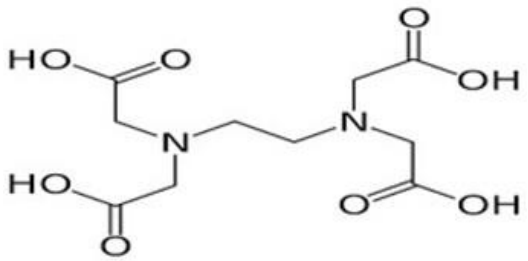


Figure 24 : *Structure de L'EDTA* ***[3].***

a. Propriétés physiques:

Les cristaux de l'EDTA sont incolores, tandis que son sel tétra sodique est une poudre blanche. La solubilité de l'acide dans l'eau est faible (0,5 g/L à 20 °C) et il est insoluble dans de nombreux solvants organiques. Le sel tétra sodique de l'EDTA présente une grande solubilité dans l'eau (500 g/L à une température de 20 °C) **[3].**

Tableau 5 : *Propriétés de L'EDTA* ***[3].***

Formule	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
Densité	0.86
Etat physique	Solide
Masse molaire	292.3 g/mol

b. Propriétés chimiques :

Dans les conditions habituelles d'utilisation, l'EDTA et son sel sont des substances stables. Ils sont toutefois susceptibles de réagir avec des oxydants puissants et des bases fortes. Certaines substances réagissent également avec l'EDTA, telles que le cuivre, le nickel et ses alliages. Il peut également être utilisé comme un agent complexant puissant pour extraire des oxydes **[4].**

B. Appareils et instruments utilisés

- ***Les pesées sont*** effectuées à l'aide une balance analytique électronique de type DENVER INSTUMENT. Germany (TP-214).
- Les pH ont été suivies à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre combinée, de type Consort C831.
- Les expériences sont réalisées à l'aide d'un dispositif d'agitation chauffant.
- Le ***dosage*** des ***cations métalliques*** en ***solution*** aqueuse avant et après l'extraction est effectué par un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible .
- Micro pipette.
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20

I.2 Procédure d'extraction au point de trouble

L'extraction au point de trouble est la mise en contact intime d'une deux phase aqueuse ; l'une contenant de colorant et une l'autre contenant l'extractant et le surfactant. Dans des éprouvettes de 10 mL dans lesquelles sont mélangés le tensioactif non ionique, l'agent extractant EDTA ainsi que le colorant. La solution a été chauffé pendant un temps suffisant à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, À la fin de la réaction, le système est maintenu pendant quelque minutes, les deux phases se sépare. La concentration des colorants dans la phase supérieurs a été analysée par spectrophotométrie UV- Visible.

I.2.1 Etude paramétrique d'extraction

Pour optimiser l'extraction, l'influence de certains paramètres sera étudié, à savoir La quantité du surfactant utilisée, la concentration initiale du colorant rouge Congo et le bleu Méthylène, La concentration de l' extractant ,la force ionique et le pH et l'effet du cycle afin de déduire l'influence de la variation de chaque paramètre sur l'évolution du rendement de l'extraction.

I.2.2 Procédure de dosage

a. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible nous a permis d'avoir des informations sur la l'adsorption des différents composants dans une solution donnée.

b. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées à l'aide des absorbances de plusieurs solutions, de chaque colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution (2 à 50 mg/L) à partir d'une solution mère de colorant à 0.5g/L.

I.2.3 Les grandeurs caractéristiques [1] :

a. Pourcentage d'extraction ou efficacité

Tout comme dans le cas de l'extraction liquide-liquide classique, l'efficacité d'extraction dans un mélange à deux phases aqueuses est évaluée à travers le pourcentage de soluté métallique extrait par le coacervat.

Du moment que l'absorbance est proportionnelle à la concentration, on peut écrire :

$$R = \frac{abs_i - abs_f}{abs_i} \times 100$$

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1 L'extraction par coacervat de Bleu méthylène en présence d'un extractant (EDTA) et TX-100

Nous présenterons dans cette deuxième partie les différents résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction par coacervat de Bleu de méthylène en présence d'un agent extractant EDTA et TX-100 comme surfactant.

II.1.1 Droite d'étalonnage

Afin de choisir une concentration optimale pour notre étude, il a été indispensable de réaliser une droite d'étalonnage. La droite d'étalonnage a été réalisée à l'aide des absorbances de plusieurs solutions (Bm), à des concentrations

Tableau 6 : *Droite d'étalonnage de bleu de méthylène*

Concentration (mg/L)	2	5	10	15	20
Absorbance	0,105	0,236	0.630	0.957	1.093

Dans un domaine de concentration allant de 2 à 20 mg/L, la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert.

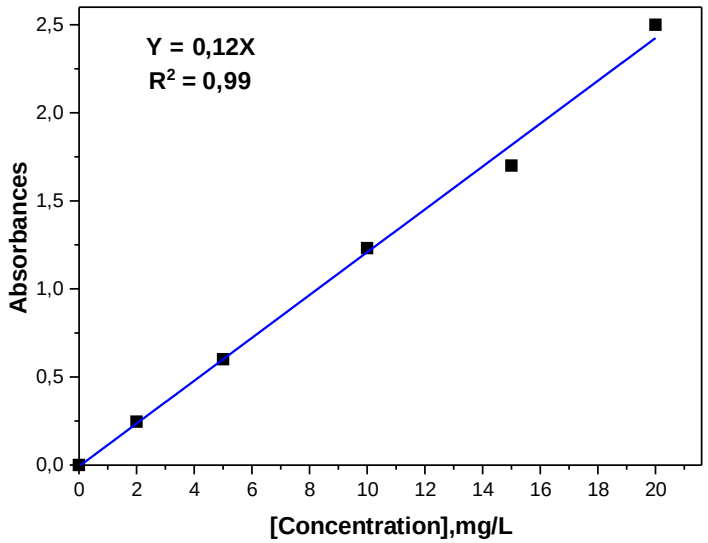


Figure 25 : *Droite d'étalonnage du colorant*

Cette droite nous permettent de choisir une concentration du colorant 5 mg/l qu'on utilisera durant toute cette étude.

II.1.2 Effet de la quantité du tensioactif non ionique

Le point de trouble a été étudié en variant le taux de triton utilisé de 1 à 12 % (% v/v) dans un volume total aqueux de 10 mL, les autres paramètres constants à savoir [Bm] = 5mg/L, [EDTA]= 5.10^{-3}M. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 26.

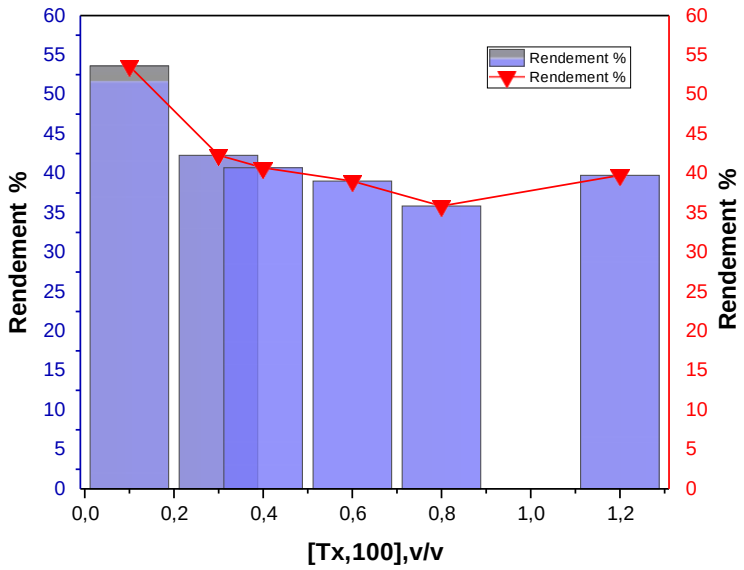


Figure 26: *Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de Bm, [EDTA]=5.10^{-3}M, [Bm] = 5mg/L.*

Le résultat obtenu montre qu'un taux de TX-100 égal à 1% correspond au meilleur rendement d'extraction (54 %) et 5mg/L de (Bm). Au-delà de cette concentration, l'élévation de la concentration en TX-100 dans l'intervalle [3 – 12%].v/v s'accompagnant d'une diminution progressive aux rendements d'extraction. Dans le reste du travail la concentration en TX-100 est fixée à cette concentration (1%). Cette valeur (1%) nous a permet d'éliminer la moitié de BM. Ceci présente un grand intérêt pour notre étude et peut jouer un rôle primordial du point de vue économique.

II.1.3 Effet de la concentration en extractant EDTA

La concentration en extractant est un autre paramètre à prendre en compte, lors de la réalisation d'une opération d'extraction d'un colorant par point de trouble.

L'effet du EDTA sur l'efficacité de l'extraction de Bleu de méthylène en présence de TX-100 a été étudié en faisant varier sa concentration de 10^{-3} à 10^{-2} M et en maintenant constant le taux du surfactant à 1% et la concentration de Bm à 5mg/L .

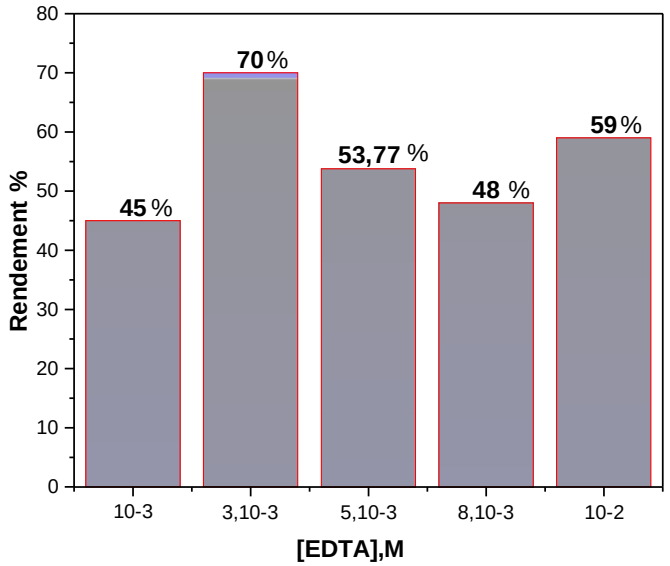


Figure 27: *Effet de la concentration de EDTA sur le rendement d'extraction de Bm.*

La figure 27, montre clairement que le rendement d'extraction augmente jusqu'à atteindre sa valeur optimale (*R* = 70%) a une concentration de EDTA égal à 3.10^{-3} M . Dans le reste du travail la concentration en extractant (3.10^{-3} M) est fixée à cette concentration.

II.1.4 Variation du pH

L'effet du changement de pH sur l'efficacité d'extraction a été étudié en changeant le pH de 1 à 11. Nous avons réalisé dans ce cadre, une série d'extractions de BM par notre extractant en présence le *TX-100* et nous avons suivi l'évolution des rendements de l'extraction de BM en fonction du pH modifié dans la phase aqueuse. Les résultats sont présentés dans la (figure 28).

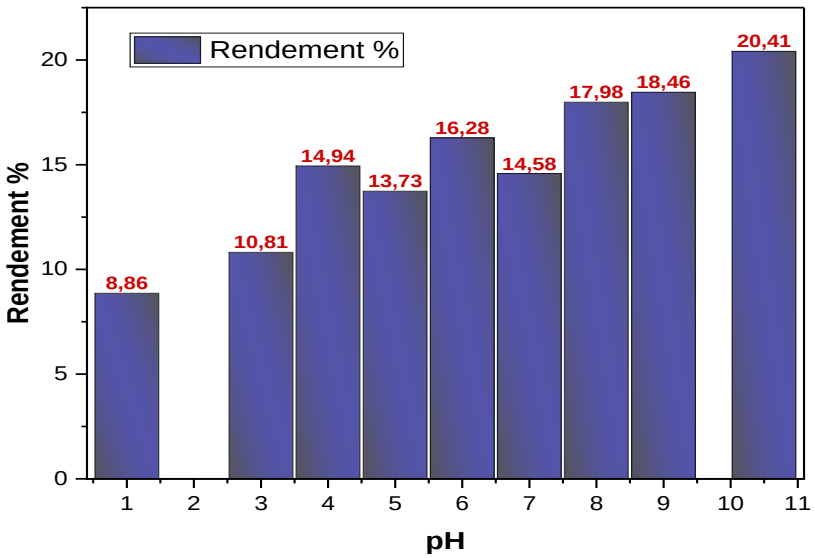


Figure 28: *Variation de rendement d'extraction en fonction du pH .[Triton X-100] = 1 %, [EDTA]= 3.10^{-3}M,*

Nous observons une augmentation significative du rendement d'extraction dans la gamme de pH étudiée jusqu'à la valeur pH égal à 11. Cependant, ce dernier reste inférieur à celui obtenu en absence de l'ajout. L'analyse de la courbe obtenue indique que le rendement d'extraction démunie dans le milieu très acide . Cette diminution est due probablement à une compétition entre le BM et les protons du milieu acide (H^+). En effet, nous avons observé que dans le cas des pH basique une légère augmentation aux rendements. Ceci est dû peut-être à l'absence des protons (H^+).

II.1.5 Effet d'additifs sur le point de trouble

L'extraction par point de trouble est basée sur le phénomène de démixtion d'une solution aqueuse de certains tensioactifs, le plus souvent non ioniques. La courbe de démixtion peut être modifiée par l'ajout de différents types d'additifs, qui abaissent ou élèvent la température de trouble de ces solutions **[5]**. L'addition de sel peut également avoir une application dans l'extraction de produits sensibles à la chaleur.

II.1.5.1 Effet des électrolytes sur le point de trouble

a. Effet d'ajout KCl

Les essais ont été réalisés avec des quantités différentes de concentration en KCl de (0,08 - 1.5M) aux phases. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure 29).

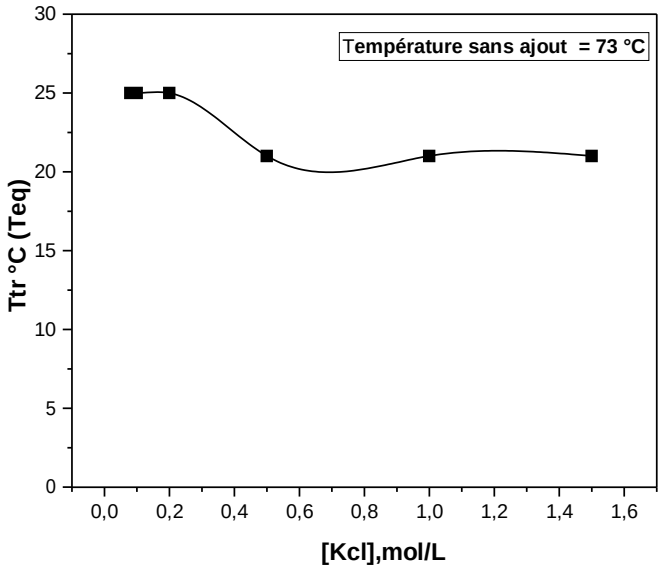


Figure 29: *Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble de l'extraction de BM.*

Le point de trouble d'un surfactant non-ionique est généralement influencé par l'addition, dans le système binaire eau / surfactant. L'élévation de la concentration en KCl ajouté, aura pour effet d'abaisser la température du point de trouble. La température de trouble de TX-100 diminue de 73°C (1 % (v/v) en surfactant sans ajout) à 21°C (1 % (v/v) en surfactant avec l'ajout KNO_3 (0.5, 1 et 1.5M). Ceci présente un grand intérêt pour notre étude et peut jouer un rôle primordial du point de vue énergétique. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de quelques électrolytes inorganiques .

b. Effet d'ajout Na_2SO_4

Nous discuterons dans ce qui suit l'influence de la variation de concentration en Na_2SO_4 sur la température du point de trouble. Pour ce faire, nous avons effectué une série d'expériences, en faisant varier la concentration du sel. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 30.

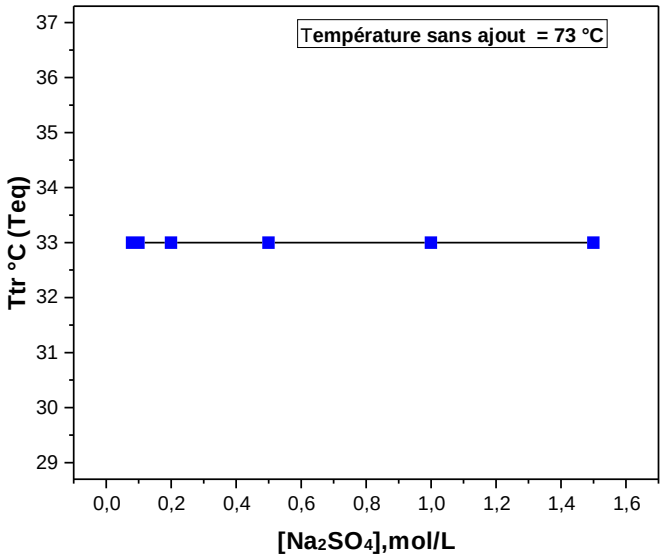


Figure 30 : *Effet de l'ajout de* Na_2SO_4 *sur la température du point de trouble de l'extraction de BM.*

Comme dans le cas de l'ajout de chlorure de potassium KCl on observe clairement que, le Na_2SO_4 conduit à la diminution au point de trouble de surfactant à une température constante (33°C) , probablement du fait du phénomène de relargage (salting-out) induit par l'électrolyte solvaté.

Conclusion :

Des travaux ayant utilisé les surfactants non-ioniques en présence de sels minéraux sont évoquées dans la bibliographie et qui établissent les résultats suivants :

- les sels comme (*KCl, Na_2SO_4,…*) agissant par leur effet structurant (augmentant la formation d'agrégats d'eau), diminuent le point de trouble,

- les sels hydrotropes (*KSCN, $NaClO_4$,…*) augmentent au contraire celui-ci, en raison de leurs propriétés déstructurantes de l'eau (phénomène *salting-in*),

- le point de trouble est affecté essentiellement par l'anion. L'influence des anions sur le point de trouble suit en général la séquence descendante suivante (série de *Hofmeister*) **[6]** :

$$SO4^{-2} > CH_3COO^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > SCN^- > ClO_4$$

II.1.6 Effet de deuxième cycle

Dans le but d'améliorer le rendement d'extraction de BM, nous avons étudié l'effet de cycle à savoir l'extraction de la même solution aqueuse, deux fois. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment (la concentration de la phase aqueuse. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 31.

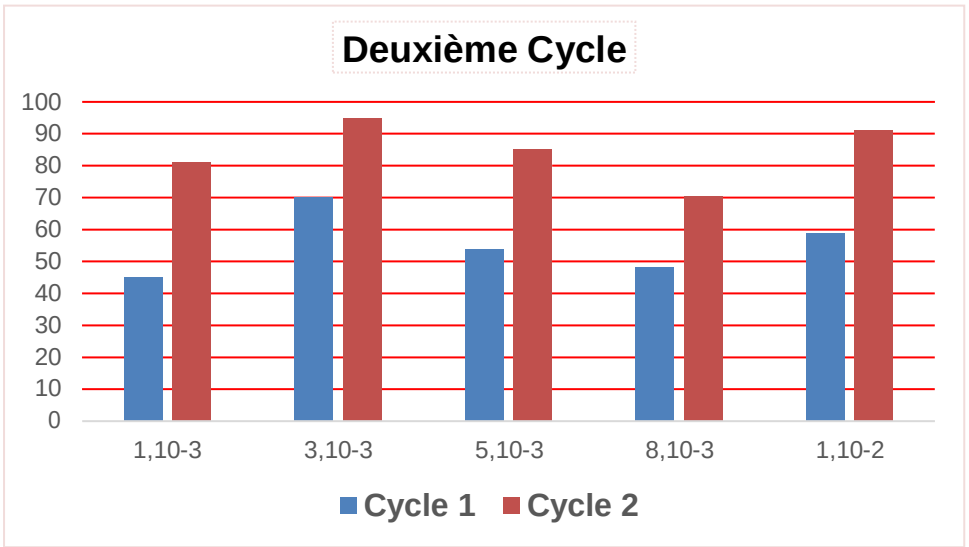


Figure 31: *Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de [EDTA]. [BM]= 5mg/L , [TX-100]= 1% (v/v)*

Les résultats dans la figure 31 montrent que les rendements de BM dans la deuxième extraction varient entre 25-35%. Il faut rappeler que le rendement de l'extraction BM est de 70% après un cycle. le rendement global de l'extraction de BM après la deuxième extraction est égale (≈ 95%) est obtenu correspondant à une concentration égal à 0.003M de EDTA.

II.1.7 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction de BM par EDTA

Les résultats représentés dans le tableau 7, rassemblent les conditions optimales d'extraction de BM par EDTA

Tableau 7: *Récapitulatif des conditions optimales d'extraction par coacervat de BM.*

Paramètres	TX-100
Concentration en surfactant, (% (v/v))	1
Concentration en extractant D2EHPA, (mol /l)	3.10^{-3}
[BM].mg/L	5
pH initial (sans EDTA)	7
pH (avec EDTA)	3
Rendement %	95

II.2 L'extraction par coacervat de Bleu méthylène en présence d'un extractant (EDTA) et TX-114

Après avoir étudié et déterminé les conditions optimales de l'extraction de BM par l'extractant (EDTA) en présence Triton X -100. Il nous semble intéressant d'étudier l'extraction le même colorant BM par le même extractant en présence un autre surfactant le Triton X-114, cela nous a permis de procéder à une étude comparative.

II.2.1 Effet de la concentration en surfactant

À l'instar de la première expérience, nous avons entrepris dans ce cadre, une étude concernant l'influence de la concentration TX-114 dans le domaine 1 à 12% (v/v). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 32.

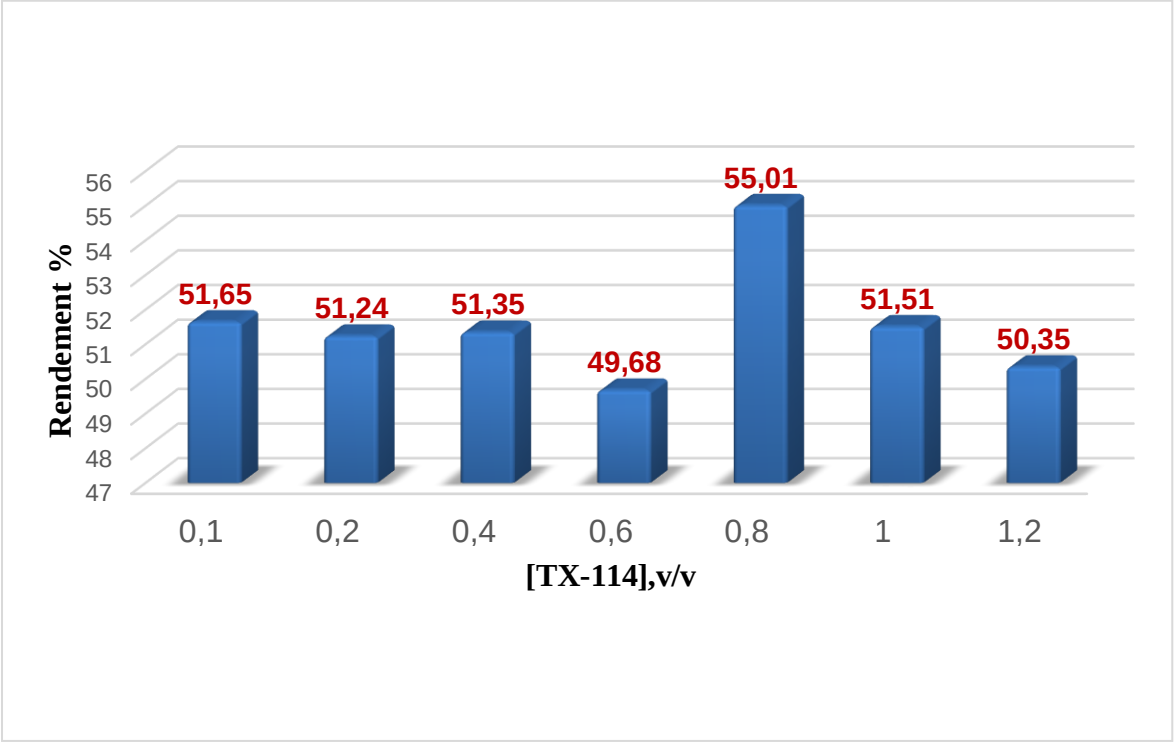


Figure 32: *Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de BM, [EDTA]= 5.10^{-3}M, [BM] = 10 mg/L.*

Les résultats de la figure 32, montrent clairement que la concentration en TX-114 (% v/v) égal à 8% permet d'obtenir un rendement maximal de 55% en surfactant, au-delà de laquelle l'efficacité diminue.

II.2.2 Effet de la concentration en extractant EDTA

La complexation constitue un phénomène intrinsèque à l'extraction, l'efficacité de celle-ci doit être fortement régie par la concentration en agent complexant. Nous avons étudié l'influence de la concentration en extractant dans le domaine 10^{-3} - 10^{-2}M. En gardant constante la concentration de BM (10mg/L) et TX-114 8% dans la phase aqueuse. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante:

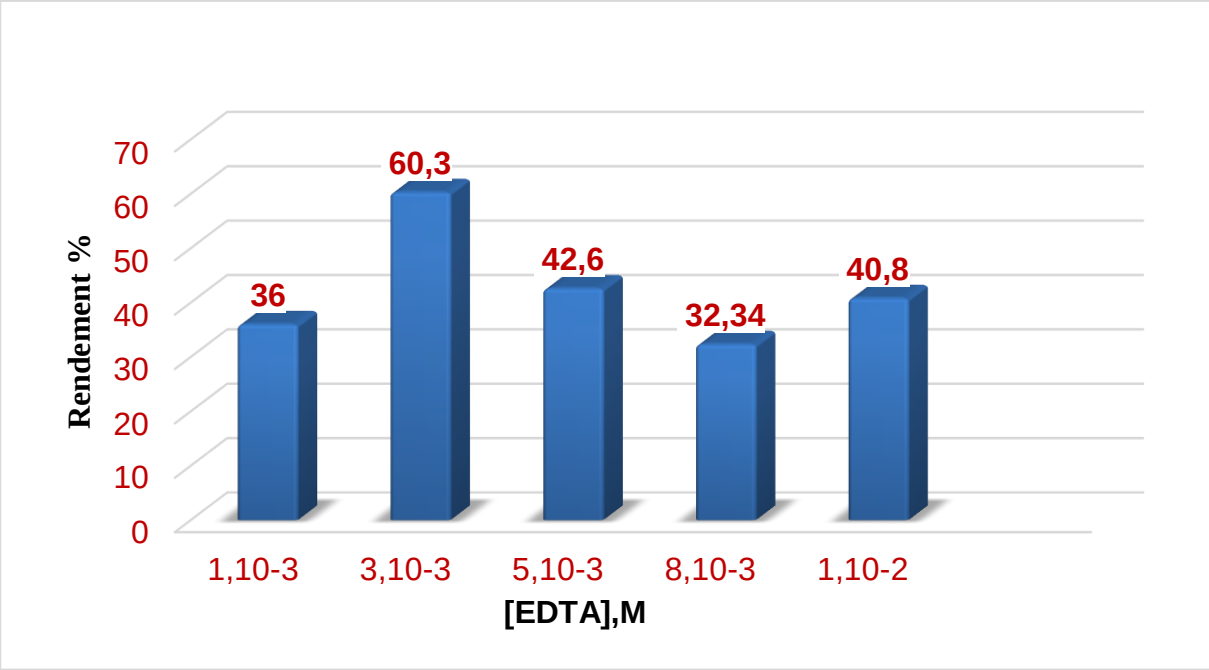


Figure 33: *Effet de la concentration en EDTA sur le rendement d'extraction de BM [BM]* = 10*mg/L , [TX-114] = 8 %*

A l'instar de l'étude de l'effet de l'EDTA sur l'efficacité de l'extraction de BM en présence de TX-100, la figure montre que le rendement d'extraction augmente jusqu'à atteindre sa valeur optimale (R = 60.3%) a une concentration de EDTA égal à 3.10^{-3} M.

II.2.3 Effet de deuxième cycle

La même étude a été réalisée comme précédemment . Nous avons étudié l'effet de cycle à savoir l'extraction de la même solution aqueuse, deux fois. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment (la concentration de la phase aqueuse. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 34.

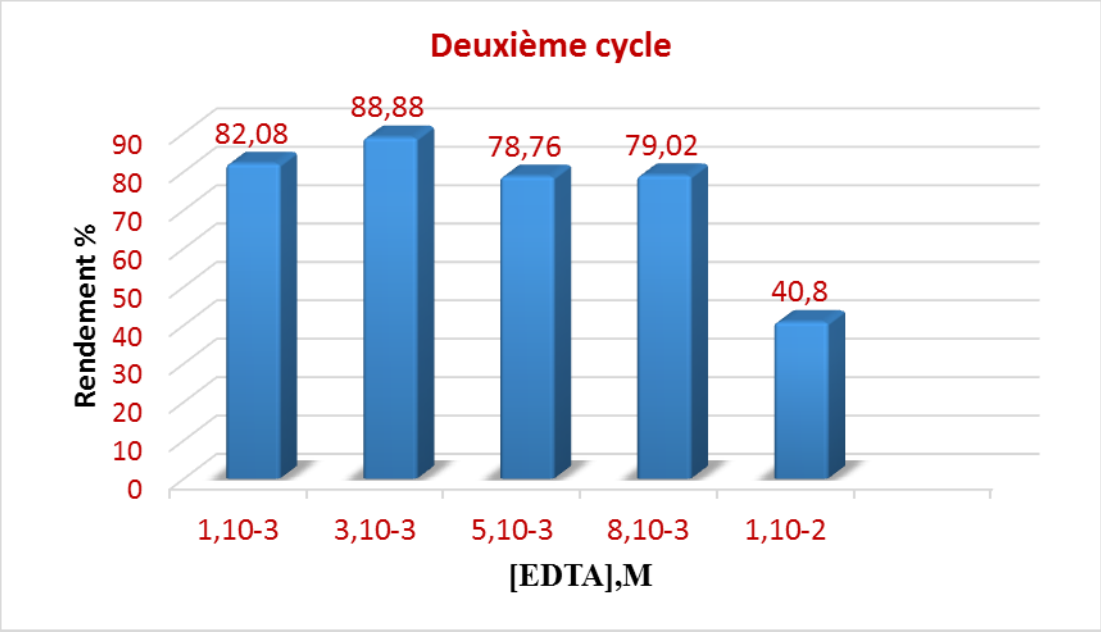


Figure 34 : *Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de [EDTA].[BM]= 10mg/L , [TX-114]= 8% (v/v)*

Il faut rappeler que le rendement de l'extraction BM est de 60.3% après un cycle. le rendement global de l'extraction de BM après la deuxième extraction est égale (≈ 89%) est obtenu correspondant à une concentration égal à 0.003M de EDTA.

References Bibliographiques

[1] H. H. Paradies, Shape and size of a nonionic surfactant micelle. Triton X-100 in aqueous solution,J. Phys. Chem. **1980**, 84:6, 599-607.

[2] Xiaoying Feng, Jianling Zhang, Siqing Cheng, Chaoxing Zhang, Wei Li and Buxing Han; A new separation method: combination of CO2 and surfactant aqueous Solutions,The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry .**2008**, 10, 578–583.

[3] C F Baes ,R A Zingaro ,C F Coleman , The Extraction of Uranium(VI) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-ethyl-hexyl) -Phosphoric Acid in n-Hexane. Journal of Physical Chemistry, 62, **1958**, 129-136.

[4] Edetic acid (EDTA) ; « European Union risk assessment report » ; Vol, 49, European Chemicals Bureau ; **2004**.

[5]Benkhedja, Houaria. *Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs.* Diss. **(2015).**

[6] Hadj Youcef Mohammed. Extractions synergiques du cuivre (II) à l'aide d'orthohydroxybases de Schiff, en présence d'agents surfactants ; étude dans des systèmes à deux phases aqueuses et aqueuse-organique.thèse doctorat.(**2013/2014**),182

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Il est important de se rappeler que l'objectif de cette étude est d'explorer les propriétés extractives de une complexant (EDTA) par rapport aux colorants en utilisant le procédé d'extraction par point de trouble. L'utilisation de cette technique constitue une méthode pratique qui satisfait aux exigences de la chimie verte et permet de déterminer les conditions optimales d'extraction.

Les résultats de notre expérience nous ont donné l'occasion de formuler les points et les conclusions suivants :

- L'extraction de colorant bleu méthylène a été réalisée avec les paramètres optimaux suivants :
- ✓ On obtient une efficacité d'extraction maximale de : (R = 70%) pour une concentration égal à 1% (V/V) de TX-100, [BM]=5mg/l, [EDTA] = 3.10-3 M.

a) En agissant par leur effet structurant (en augmentant la formation d'agrégats d'eau), les sels tels que (KCl, Na2SO4,...) réduisent le point de trouble.

b) Les performances obtenues lors de la réalisation du deuxième cycle pour l'extraction de BM par EDTA démontrent que le rendements maximum est (95 %), ce qui suggère une élimination quasi totale de ce colorant.

- L'extraction par coacervat de BM en présence de TX-114 et EDTA :

a) L'efficacité d'extraction maximale obtenu est : (R = 60.3%) pour une concentration de 8 % (v/v) en TX -114, [BM]=10mg/l, [EDTA] = 3.10-3 M.. Le rendement après le deuxième cycle est (environ 89 %).

Selon l'étude, le rendement d'extraction augmente considérablement en milieu basique (pH 11). Cependant, cette valeur est plus faible que celle obtenue sans l'addition

الملخص
الميثيلين الأزرق هو الصبغة الكاتيونية الأكثر استخدامًا في مجالات مختلفة مثل الكيمياء والطب وطب الأسنان وصناعة الصباغة لصبغ القطن والخشب والورق وغيرها. تعتبر معالجة النفايات الصناعية التي تحتوي على هذا النوع من الصبغة ذات أهمية كبيرة .
ويتكون هذا العمل من التخلص من الميثيلين الأزرق عن طريق الاستخلاص باستخدام حمض الكربوكسيل كمادة مستخلصة في وسط ذري TX-114 و TX-100 كطريقة استخلاص واعدة وصديقة للبيئة وموفرة للطاقة. والهدف من ذلك هو تحسين عملية الاستخلاص. معاملات المؤثرة مثل: تركيز المستخلص، وتركيز المادة الخافضة للتوتر السطحي، وتأثير الأس الهيدروجيني، وتأثير الملح.
وتظل كفاءات الاستخلاص التي لوحظت مع EDTA في وجود TX-100 أعلى من تلك التي تم تحديدها مع(TX-114 (8% (v/v)) TX-114 ، 89%، TX-100 (1% (v/v))، (95%).
الكلمات المفتاحية: الميثيلين الأزرق، كواسيرفات، EDTA، TX-114، TX-100

Résumé

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans divers domaines tels que la chimie, la médecine, la dentisterie et l'industrie de la teinture pour la teinture du coton, du bois et du papier …etc. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Ce travail consiste à éliminer le bleu de méthylène par coacervat, comme une méthoded'extraction plus prometteurs, respectueux de l'environnement et économes en énergie à l'aide d'un acide carboxylique comme extractant dans un milieu micellaire (TX-114 et TX-100). L'objectif visé est l'optimisation du procédé de l'extraction par coacervat. L'effet des paramètres du procédé tels que : la concentration de l'extractant, la concentration de surfactant l'effet du pH, l'effet des sels sont rapportés. L'efficacités d'extraction observé avec EDTA en présence de TX-100 demeurent plus importants que ceux établis avec la présence TX-114 (TX-114 (8 % (v/v)), 89%, TX- 100 (1 % (v/v)), 95%).
Mots clés : bleu de méthylène, coacervat, EDTA, TX-114, TX-100

Abstract

Methylene blue is the most commonly used cationic dye in fields such as chemistry, medicine, dentistry and the dyeing industry for dyeing cotton, wood and paper...etc. The treatment of industrial waste containing this type of dye is of great interest. The aim of this work is to remove methylene blue by coacervate, a more promising, environmentally-friendly and energy-saving extraction method using a carboxylic acid as extractant in a micellar medium (TX-114 and TX-100). The aim is to optimize the coacervate extraction process. The effect of process parameters such as: extractant concentration, surfactant concentration, pH effect, salt effect are reported.
Extraction efficiencies observed with EDTA in the presence of TX-100 remain higher than those established with the presence of TX-114 (TX-114 (8% (v/v)), 89%, TX-100 (1% (v/v)), 95%).