الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Universite dr. Tahar moulay saida
Faculte Des Sciences Et Technologie
Departement De Genie Des Procedes

جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

En Génie des procédés

Option : Génie des procédés des Matériaux

Présenté par : DAOUDI. Hamou

APPROCHE THEORIQUE BASEE SUR LA METHODOLOGIE DE SURFACE DE REPONSE POUR L'OPTIMISATION D'UN PROCEDE D'ELIMINATION D'UN POLLUANT EN SOLUTION AQUEUSE

Soutenu le : 22/06/2026

Devant le jury :

Mr. DAOUDI Sofiane	**Maitre de conférences A**	**Université de Saida**	**Président**
Mme. BELARBI Ouassyla	**Maitre de conférences B**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr. OUAZENE Mokhtar	**Maitre de conférences A**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Promotion : 2025-2026

Dédicace

قال تعالى: (يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ) (المجادلة: 11)
وقال أيضا: (وَقُل رَّبِّ زِدْنِي عِلْمًا) (طه: 114).

Grâce à mon Dieu el Kadir je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents, dont l'amour et le dévouement illuminent ma vie, puissent-ils être constamment entourés de la protection et de la bénédiction divines.

Mes estimés beaux-parents, envers qui je porte une profonde affection et une sincère gratitude, puissent-ils être comblés de la grâce de Dieu et demeurer sous Sa bienveillante protection.

Mon épouse bien-aimée, en qui j'ai toujours trouvé un soutien indéfectible, une source de réconfort et d'encouragement tout au long de ma vie, de ma carrière professionnelle et de mon parcours universitaire de Master.

Mes chers enfants, **Djahida Tinhinane** et **Abdelkrim Siradj Elmounir**, véritables rayons de soleil qui illuminent mon existence et donnent un sens à chacun de mes efforts.

Ma sœur **Nacera**, à son époux **Okkacha**, ainsi qu'à leur fille bien-aimée **Inas**.

Ma sœur **Mokhtaria**, à son époux **Houari**, et à leurs chers fils **Chems-Eddine**, **Nadir** et **Anes**.

Mon beau-frère **Abdelkrim**, à son épouse **Malika**, ainsi qu'à leurs enfants **Fatima** et **Tadj-Eddine**.

Ma belle-sœur **Saloua**, à son époux **Aïssa**, et à leurs fils **Zakaria** et **Loaï**.

Mon beau-frère **Nasreddine**, à son épouse **Fatima Zohra**, ainsi qu'à leurs enfants **Tassnim** et **Abdelkrim**.

Mon cher beau-frère **Mohamed El-Amine**.

Toutes celles et à tous ceux qui œuvrent pour la diffusion du savoir, de la science et des valeurs de fraternité, de paix et de bonheur entre les peuples.

L'ensemble des enseignants, ingénieurs et chercheurs du domaine du Génie des Procédés des Matériaux, dont les travaux contribuent au progrès scientifique et technologique.

Tous ceux qui ont sacrifié leur vie pour que l'Algérie demeure une République libre, souveraine et indépendante. Puisse Allah accorder Sa miséricorde à nos valeureux martyrs (**Allah Yarham Echouhada**).

"La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information."

Albert Einstein

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université Dr Tahar Moulay de Saïda

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur **Mr. OUAZENE Mokhtar, Maitre de conférences A** à l'université de Saida pour m'avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup encouragé et soutenu durant la réalisation de ce projet de fin d'étude.

Mes sincères remerciements s'adressent également aux membres du jury :

- **Mr. DAOUDI Sofiane, Maître de conférences A** à l'Université de Saïda, pour avoir aimablement accepté de présider le jury de ce mémoire.
- **Mme BELARBI Ouassyla, Maître de conférences B** à l'Université de Saïda, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'y apporter ses remarques et suggestions constructives.

J'exprime ma profonde reconnaissance à l'ensemble des enseignants du Département de Génie des Procédés ainsi qu'à ceux de la Faculté des Sciences et de la Technologie pour la richesse des enseignements dispensés et la qualité de la formation dont j'ai bénéficié tout au long de mon cursus universitaire.

Je tiens à adresser mes plus respectueux et sincères remerciements à **M^me^ BELARBI Ouassyla** et à **M^r^ BOUDINAR Mohamed** pour leurs précieuses orientations, leur disponibilité constante, leur soutien moral indéfectible et leurs encouragements bienveillants. Leur accompagnement éclairé a constitué un appui déterminant dans mon parcours d'étude et a grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Ma gratitude s'étend également à l'ensemble du corps enseignant du Département de Génie des Procédés et de la Faculté des Sciences et de la Technologie, dont le dévouement et le professionnalisme ont largement participé à ma formation. À cet égard, je souhaite exprimer une considération particulière à **M^r^ GUEZZEN Ibrahim**, pour les efforts soutenus qu'ils déploient au service de l'excellence académique et de l'encadrement des étudiants.

J'adresse par ailleurs mes hommages respectueux à **M^r^ Hadj AIMER**, vice-doyen, ainsi qu'à **M^me^ BOUASRIA Fatima**, doyenne de la Faculté des Sciences et de la Technologie, pour leur engagement exemplaire, leur sens des responsabilités et leur contribution remarquable au rayonnement de la faculté ainsi qu'à l'amélioration continue du cadre de formation.

Je ne saurais achever ces remerciements sans témoigner ma profonde gratitude à **M^elle^ TOUIL Aya Khadidja**, doctorante, pour sa disponibilité, son aide précieuse et les conseils judicieux qu'elle m'a prodigués avec générosité tout au long de la réalisation de ce travail.

Que toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à mon parcours universitaire et à la concrétisation de ce mémoire trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance et de ma haute considération.

Liste des abréviations

8-HQ: 8-Hydroxyquinoléine

Al/Ce : Aluminium/Cérium

BM : Bleu de Méthylène

BOD : Biochemical Oxygen Demand (Demande Biochimique en Oxygène)

CAS : Chemical Abstracts Service

Cd (II) : Ion Cadmium (II)

Cl^-: Ion Chlorure

CMC: Concentration Micellaire Critique

CMR: Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique

Co (II) : Ion Cobalt (II)

COD : Chemical Oxygen Demand (Demande Chimique en Oxygène)

COO^- : Groupe Carboxylate

CPE : Cloud Point Extraction / Coagulation–Précipitation Électrochimique

CPT : Cloud Point Temperature (Température du Point de Trouble)

Cu (II) : Ion Cuivre (II)

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DMSN : Dendrimer-like Mesoporous Silica Nano-container

E% : Rendement d'Extraction

EF: Enrichment Factor (Facteur d'Enrichissement)

EMA: European Medicines Agency

EPA: Extraction en Phase Aqueuse

FDA: Food and Drug Administration

Fe^{2+}: Ion Ferreux

Fe^{3+}: Ion Ferrique

Fe/Cu : Fer/Cuivre

GC: Gas Chromatography (Chromatographie en Phase Gazeuse)

GC–MS: Gas Chromatography–Mass Spectrometry

G6PD : Glucose-6-Phosphate Déshydrogénase

HCl: Acide Chlorhydrique

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

HOCl: Acide Hypochloreux

HQ : Hydroxyquinoléine

LLE : Liquid–Liquid Extraction (Extraction Liquide–Liquide)

MB : Methylene Blue / Bleu de Méthylène

MB^+ : Ion Bleu de Méthylène

$MgFe_2O_4$: Ferrite de Magnésium

NaCl : Chlorure de Sodium

Na_2SO_4 : Sulfate de Sodium

NH_3^+ : Groupe Ammonium

Ni (II) : Ion Nickel (II)

OCl^- : Ion Hypochlorite

OH : Groupe Hydroxyle

Pb^{2+} : Ion Plomb

REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

ROS : Reactive Oxygen Species (Espèces Réactives de l'Oxygène)

SDS : Sodium Dodécyl Sulfate

SO_3H : Groupe Sulfonique

SO_3^- : Groupe Sulfonate

SPE : Solid Phase Extraction (Extraction en Phase Solide)

TA : Tensioactif Anionique

TC : Tensioactif Cationique

TCT : Température Critique de Transition

TNA : Tensioactif Non Anionique

TX-114 : Triton X-114

TiO_2 : Dioxyde de Titane

UV : Ultraviolet

ZnO : Oxyde de Zinc

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1-1	- Classification des agents tensioactifs selon la nature de la tête hydrophile	09
2.1	- Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène (MB).	28
4.1	- Caractéristiques des réactifs utilisés	42
5.1	- Droite d'étalonnage de bleu de méthylène	47
5.2	- Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation	51
5.3	- Matrice de Box-Behnken de l'extraction du colorant	51
5.4	- Analyse de la variance (ANOVA)	52
5.5	- Statistiques de forme	53
5.6	- Coefficients en fonction des facteurs codés	53

Liste des figures

Figures	Titre	Page
1.1	- Représentation schématique d'une molécule de tensioactif	6
1.2	- Exemples de tensioactifs anioniques	7
1.3	- Exemples de tensioactifs cationiques	7
1.4	- Exemples de tensioactifs zwitterioniques ou Amorphe	8
1.5	- Exemples de tensioactifs non ioniques	8
1.6	- Diagramme binaire d'un système eau/tensioactif non ionique	12
4.1	- Le dodécylsulfate de sodium (SDS)	43
5.1	- La courbe d'étalonnage	47
5.2	- Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de Bm, [SDS]=5.10-3M, [Bm] = 10mg/L.	48
5.3	- Effet de la concentration de SDS sur le rendement d'extraction de Bm.	49
5.4	- Variation de rendement d'extraction en fonction du pH. [Triton X-114] = 8 %, [SDS]= 3.10^{-3}M	50
5.5	- Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales : (a) Comparaison du pourcentage d'élimination prédit et observé de Bm (b) Graphique de probabilité normale en % des résidus d'extraction de pourcentage de BM.	54
5.6	- Graphiques de réponse de surface 3D du pourcentage d'élimination de bleu de méthylène en fonction de (a) [S] et [E], (b) [S] et pH, (c) [E] et pH.	55-56
5.7	- La perturbation pour le pourcentage d'élimination de Bm.	57
5.8	- Diagramme de Pareto montrant l'effet standardisé des variables indépendantes et de leurs interactions sur le pourcentage d'élimination de BM.	58
5.9	- Analyse des surfaces de réponse et optimisation de la désirabilité de R1 (%) en fonction des concentrations de TX-114 et SDS au facteurs C [PH]= 0,7387.	59
5.10	- Analyse des surfaces de réponse et optimisation de la désirabilité de R1 (%) en fonction des concentrations de TX-114 et SDS au facteurs C [PH]= 4.	60

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX ---- V
LISTE DES FIGURES ---- VI
TABLE DES MATIERES ---- VII
INTRODUCTION GENERALE ---- 1
I.ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE ---- 5
1.Introduction ---- 6
1.1 Les Tensioactifs (Surfactants) ---- 6
1.1.1 Définition et structure (tête hydrophile, queue hydrophobe) ---- 6
1.2Classification (ioniques, non-ioniques, amphotères…) ---- 6
1.2.1 Tensioactifs Anioniques ---- 6
1.2.2 Tensioactifs Anioniques ---- 7
1.2.3 Tensioactifs zwiterrioniques ou amphotères ---- 8
1.2.4 Tensioactifs non ioniques ---- 8
1.3 Phénomène du Point de Trouble ---- 9
1.4 Principes de l'Extraction au Point de Trouble (CPE) ---- 12
1.4.1 Mécanisme de solubilisation des solutés dans les micelles ---- 12
1.4.2 Étape de chauffage et centrifugation ---- 13
1.4.3 Mélange des composants ---- 13
1.4.4 Facteur d'enrichissement et rendement d'extraction ---- 14
1.5 Paramètres Influençant l'Efficacité de l'Extraction ---- 14
1.5.1 Effet du pH ---- 14
1.5.2 Concentration du tensioactif ---- 15
1.5.3 Optimisation du volume de la phase riche en tensioactif ---- 15
1.5.4 Température et temps d'équilibrage ---- 15
1.5.5 Impact sur la cinétique de séparation ---- 16
1.6 Effet de la force ionique (Effet de sel / Salting-out) ---- 16
1.7 Amélioration de la séparation des phases ---- 16
1.8 Agents chélatants (pour les métaux) ---- 16
1.9 Rôle de l'agent complexant dans l'hydrophobicité du complexe ---- 17
1.10 Applications de la CPE (Partie Pratique) ---- 18
1.10.1 Extraction de métaux lourds ---- 18
1.10.2 Détermination de pesticides et polluants organiques ---- 18

1.10.3 Séparation d'espèces biochimiques ---------- 19
1.10.4 Analyses environnementales et pharmaceutiques ---------- 19
1.10.5 Comparaison avec les méthodes classiques (extraction liquide-liquide, SPE) ------ 19
1.11 Références ---------- 21
II. LES COLORANTS – GENERALITES ET ETUDE DU BLEU DE METHYLENE ---------- 23
2.1 Généralités sur les colorants ---------- 24
2.1.1 Introduction ---------- 24
2.1.2 Historique ---------- 24
2.1.3 Classification des colorants ---------- 24
2.1.4 Propriétés générales ---------- 25
2.1.5 Impact environnemental et toxicité ---------- 26
2.2 Le bleu de méthylène ---------- 28
2.2.1 Présentation générale ---------- 28
2.2.2 Structure chimique ---------- 28
2.2.3 Propriétés physico-chimiques ---------- 29
2.2.4 Applications ---------- 29
2.2.5 Toxicité et précautions ---------- 30
2.2.6 Quelques travaux concernant l'extraction de bleu de méthylène ---------- 30
2.3 Références ---------- 33
III. MODELISATION PAR LES PLANS D'EXPERIENCES ---------- 35
3.1 Introduction ---------- 36
3.2 L'intérêt des plans d'expériences : ---------- 36
3.3 Concepts fondamentaux des plans d'expériences ---------- 37
3.3.1 Les réponses ---------- 37
3.3.2 Les facteurs ---------- 37
3.3.3 Notion de modélisation mathématique ---------- 38
3.3.4 Méthodologie des surfaces de réponse ---------- 38
3.4 Références ---------- 40
IV. PARTIE EXPERIMENTALE ---------- 41
4.1 Introduction ---------- 42
4.2 Réactifs et appareillages utilisés ---------- 42
4.2.1 Réactifs utilisés ---------- 42
4.2.2 Appareillages utilisés ---------- 42
4.3 Présentation de Sodium dodecyl sulfate (SDS) ---------- 43

4.4 Préparation des solutions ---- 43
4.4.1 Préparation de la solution de Bleu de Méthylène ---- 43
4.4.2 Préparation des solutions de SDS ---- 43
4.4.3 Préparation des solutions de NaCl ---- 43
4.5 Dosage par spectrophotométrie UV-Visible ---- 44
4.6 Étude du point de trouble ---- 44
4.7 Extraction par point de trouble du Bleu de Méthylène ---- 44
4.8 Détermination des conditions optimales de l'extraction ---- 45
4.8.1 Effet de la concentration en SDS ---- 45
4.8.2 Effet du Triton X-114 ---- 45
4.8.3 Effet du pH ---- 45
4.8.4 Effet de la température ---- 45
4.9 Modélisation par le plan de Box-Behnken ---- 45
V. RESULTATS ET DISCUSSION ---- 46
5.1 L'extraction par coacervat de colorant bleu de méthylène en présence d'un sufactant non ioniques Triton x-114 et un agent extractant (SDS). ---- 47
5.2 Droite d'étalonnage ---- 47
5.3 Effet de la quantité du tensioactif non ionique Tx-114 ---- 48
5.4 Effet de la concentration en extractant SDS ---- 48
5.5 Variation du pH ---- 49
5.6 Optimisation des paramètres de l'extraction de Bleu de méthylène par point de trouble utilisant la méthodologie des plans d'expériences ---- 50
5.7 La somme des carrés est de type III - partielle. ---- 52
5.8 Diagnostic et précision du modèle ---- 54
5.9 Analyse de surface de réponse ---- 55
CONCLUSION ET PERSPECTIVES ---- 62
RESUME ---- 62
ABSTRACT ---- 63
ملخص ---- 64

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des ressources hydriques par les rejets industriels représente aujourd'hui l'un des défis environnementaux majeurs à l'échelle mondiale. Parmi les différents contaminants présents dans les eaux usées, les colorants synthétiques occupent une place importante en raison de leur utilisation intensive dans les industries textiles, pharmaceutiques, cosmétiques, papetières et alimentaires. Ces composés sont caractérisés par une forte stabilité chimique, une faible biodégradabilité et une toxicité élevée, ce qui rend leur élimination particulièrement difficile par les procédés conventionnels de traitement des eaux **[1,2].**

Les effluents contenant des colorants provoquent une dégradation importante de la qualité des eaux de surface en réduisant la pénétration de la lumière et en perturbant les mécanismes de photosynthèse des organismes aquatiques. De plus, plusieurs études récentes ont montré que certains colorants peuvent présenter des effets toxiques, mutagènes et cancérigènes sur les organismes vivants et sur la santé humaine **[3,4]** Face à l'augmentation continue de la pollution industrielle, le développement de méthodes efficaces, économiques et respectueuses de l'environnement pour le traitement des eaux contaminées devient une nécessité scientifique et technologique majeure.

Parmi les colorants les plus étudiés figure le **Bleu de Méthylène**, un colorant cationique appartenant à la famille des phénothiazines. Ce composé est largement utilisé dans différents domaines industriels et biomédicaux grâce à ses propriétés colorantes, antiseptiques et oxydoréductrices. Cependant, sa forte stabilité dans les milieux aqueux ainsi que sa résistance à la biodégradation favorisent sa persistance dans l'environnement lorsqu'il est rejeté sans traitement adéquat **[5,6].**

Au cours des dernières années, plusieurs techniques ont été développées pour l'élimination des colorants à partir des eaux usées, notamment l'adsorption, les procédés membranaires, la coagulation-floculation, l'électrocoagulation, les procédés d'oxydation avancée et les traitements biologiques **[7,8].** Malgré leur efficacité, certaines de ces méthodes présentent des limitations liées au coût élevé, à la consommation énergétique importante ou à la production de sous-produits secondaires.

Dans ce contexte, l'extraction au point de trouble (Cloud Point Extraction, CPE) apparaît comme une technique prometteuse relevant des principes de la chimie verte. Cette méthode repose sur la séparation de phases induite thermiquement dans des solutions

contenant des tensioactifs non ioniques. Au-delà de la température du point de trouble, le système se sépare en une phase riche en tensioactif contenant les composés extraits et une phase aqueuse diluée **[9]**. Cette technique présente plusieurs avantages tels qu'une faible utilisation de solvants organiques toxiques, une simplicité opératoire, un faible coût et une bonne efficacité d'extraction **[10].**

Les recherches récentes ont démontré l'efficacité de l'extraction au point de trouble dans l'élimination des colorants et des polluants organiques présents dans les eaux usées industrielles. Plusieurs travaux ont également souligné l'intérêt de coupler cette technique avec des approches statistiques telles que les plans d'expériences de Box-Behnken afin d'optimiser les paramètres opératoires et d'améliorer les rendements d'extraction **[11].**

Le présent travail s'inscrit dans cette perspective et porte sur l'étude de l'extraction du Bleu de Méthylène par la méthode du point de trouble en utilisant le Triton X-114 comme tensioactif non ionique et le SDS comme agent extractant. L'objectif principal consiste à étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur le rendement d'extraction et à optimiser les conditions opératoires à l'aide d'une modélisation statistique basée sur les plans d'expériences.

Ce mémoire est structuré en trois parties principales :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les tensioactifs ainsi que les principes fondamentaux de l'extraction au point de trouble ;
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des colorants et particulièrement du Bleu de Méthylène ;
- Le troisième chapitre regroupe la partie expérimentale, les résultats obtenus ainsi que l'optimisation statistique du procédé d'extraction.

Références

[1]. Kapanga, P.M., et al., A review of dye effluents polluting African surface water : sources, impacts, physicochemical properties, and treatment methods. Discover Water, 2024. **4**(1) : p. 85.

[2]. Periyasamy, A.P., Recent advances in the remediation of textile-dye-containing wastewater : prioritizing human health and sustainable wastewater treatment. Sustainability, 2024. **16**(2) : p. 495.

[3]. Lin, J., et al., Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. Nature Reviews Earth & Environment, 2023. **4**(11) : p. 785-803.

[4]. Sahu, A. and J.C. Poler, Removal and degradation of dyes from textile industry wastewater : Benchmarking recent advancements, toxicity assessment and cost analysis of treatment processes. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. **12**(5) : p. 113754.

[5]. Ginimuge, P.R. and S. Jyothi, Methylene blue : revisited. Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology, 2010. **26**(4) : p. 517-520.

[6]. Levy, T.E., Resolving Colds to Advanced Covid with Methylene Blue. Townsend e-Letter, 2023 : p. 1g-1g.

[7]. Tsoutsa, E.K., et al., An update on agricultural wastes used as natural adsorbents or coagulants in single or combined systems for the removal of dyes from wastewater. Water, Air, & Soil Pollution, 2024. **235**(3) : p. 178.

[8]. Nthunya, L.N., et al., Progress in membrane distillation processes for dye wastewater treatment : A review. Chemosphere, 2024. **360** : p. 142347.

[9]. Sznek, B., O. Kupczyk, and A. Czyrski, Cloud point extraction as an environmentally friendly technique for sample preparation. Processes, 2025. **13**(2) : p. 430.

[10]. Halko, R., I. Hagarova, and V. Andruch, Innovative approaches in cloud-point extraction. Journal of Chromatography A, 2023. **1701** : p. 464053.

[11]. Benkhedja, H., Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de méangeurs-décanteurs, 2015, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT).

I. Étude Bibliographique sur l'Extraction au Point de Trouble

1. Introduction

1.1 Les Tensioactifs (Surfactants)

1.1.1 Définition et structure (tête hydrophile, queue hydrophobe)

Les agents tensioactifs, également désignés sous le terme anglais surfactants, constituent une famille de composés largement employés dans de nombreux secteurs industriels et domestiques, tels que les produits de nettoyage, les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire et la synthèse chimique

D'un point de vue moléculaire, les tensioactifs sont des espèces amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, caractérisées par la coexistence de deux entités de polarité opposée : une tête polaire hydrophile, pouvant être ionique ou non ionique, et une chaîne (Queue) hydrophobe, le plus souvent de nature hydrocarbonée Cette organisation structurale est à l'origine de leurs propriétés spécifiques, notamment leur aptitude à s'adsorber aux interfaces (air/eau, eau/huile, solide/liquide) et à s'auto-associer en solution aqueuse pour former des agrégats organisés tels que les micelles **[1].**

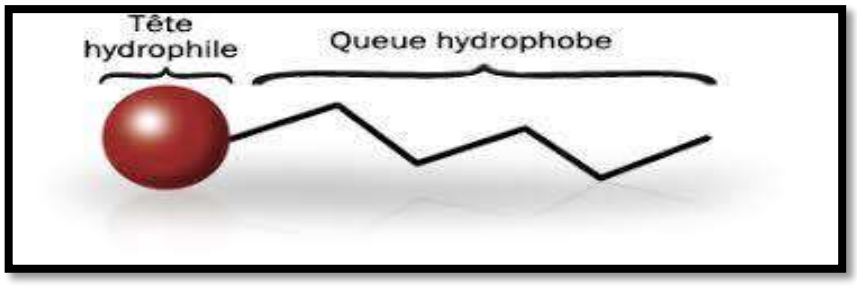


Figure 1.1: *Représentation schématique d'une molécule de tensioactif*

1.2 Classification (ioniques, non-ioniques, amphotères…)

1.2.1 Tensioactifs Anioniques

Les tensioactifs anioniques constituent la catégorie la plus largement employée à l'échelle industrielle, principalement en raison de leur coût de production relativement faible comparé aux autres classes de tensioactifs. Ils figurent parmi les premiers agents tensioactifs développés et ont été historiquement utilisés, en particulier, pour leurs propriétés détergentes

Sur le plan chimique, cette famille regroupe essentiellement des composés portant une charge négative en solution aqueuse, tels que les sulfates **($R–SO_4^-$)**, les sulfonates **($R–SO_3^-$)**, les phosphates **($R–PO_4^-$)** et les carboxylates **($R–CO_2^-$)**. En milieu aqueux, ces tensioactifs présentent une sensibilité marquée aux conditions de pH et peuvent former des complexes ou

agrégats peu solubles en présence de cations métalliques, ce qui constitue l'une de leurs principales limitations d'usage

Malgré ces contraintes, les tensioactifs anioniques se distinguent par leurs excellentes propriétés moussantes et leur grande efficacité à faible concentration. Dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire, leur emploi à des doses très faibles (de l'ordre du milligramme ou moins) permet de limiter les risques de toxicité tout en conservant leurs performances fonctionnelles. Des exemples représentatifs de structures de tensioactifs anioniques sont présentés dans la figure suivante **[3].**



Figure 1.2 : *Exemples de tensioactifs anioniques **[2].***

1.2.2 Tensioactifs Anioniques

Les tensioactifs cationiques sont principalement des dérivés d'ammoniums quaternaires de formule $\mathbf{R_nNH_{(4-n)}+}$ ou $\mathbf{R_4N^+}$. Sur la base de l'arrangement des chaînes, les tensioactifs cationiques sont classés en tensioactifs cationiques à chaîne ouverte, en tensioactifs cationiques du groupe hétérocyclique et en tensioactifs cationiques à connexion intermédiaire liée. Leur prix de production est généralement plus élevé que celui des tensioactifs anioniques (environ dix fois plus couteux) en raison de la réaction d'hydrogénation à haute pression à effectuer lors de leur synthèse. Ils sont souvent antimicrobiens, antistatiques, et utilisés comme produits additifs d'assouplissants textiles ou de shampoings **[3].**



Figure 1.3*: Exemples de tensioactifs cationiques **[2].***

1.2.3 Tensioactifs zwiterrioniques ou amphotères

Les tensioactifs zwiterrioniques possèdent à la fois un groupement anionique et un groupement cationique dont la résultante donne une charge globalement nulle Ils sont relativement stables dans tous les milieux (acides ou basiques); peu irritants avec une toxicité minimale, ils sont généralement utilisés dans les produits cosmétiques et d'hygiène comme les shampooings ou gels de douche par exemple Cependant, ils sont très coûteux à produire La plupart sont des aminoacides ou des structures dipolaires s'apparentant à celles des phospholipides naturels Les plus répandus sur le marché sont les bétaïnes et leurs dérivés comme par exemple des sulfobétaïnes et des carboxybétaïnes **[3].**



Figure 1.4** : Exemples de tensioactifs zwitterioniques ou Amorphe **[2].

1.2.4 Tensioactifs non ioniques

Dans ces tensioactifs, l'hydrophilie est apportée par un ou plusieurs groupements non chargés mais polaires comme des éthers, des alcools, des amides, des esters ou des alkyl polyglycosides ($(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n$) **(figure 1.5).** Les tensioactifs non ioniques sont souvent stables dans une eau un peu dure car ils ne précipitent pas dans ces eaux peu chargées en calcium ou magnésium et ont une faible cytotoxicité

Les tensioactifs non ioniques sont généralement utilisés en biologie comme détergents. Ce sont des détergents doux et non dénaturants car ils perturbent uniquement les interactions protéine-lipide et lipide-lipide et sont sans effet sur les interactions coulombiennes intramoléculaires des protéines. Actuellement, les tensioactifs non ioniques connaissent le plus fort développement par comparaison avec les autres tensioactifs

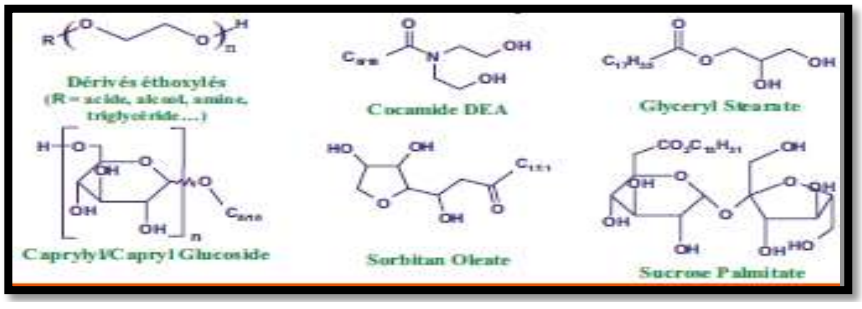


Figure 1.5** : Exemples de tensioactifs non ioniques **[2].

Tableau 1.1 *Classification des agents tensioactifs selon la nature de la tête hydrophile*

Classes	Définition	Principales propriétés	Exemples
Non ioniques	Tensioactifs possédant des groupements fonctionnels fortement hydrophiles qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse	Bonne compatibilité avec les tensioactifs anioniques; faible pouvoir moussant; bonnes propriétés mouillantes, dispersantes et dégraissantes; limitation de la redéposition des salissures	Éthers de polyéthylèneglycol; polyoxyéthylènes d'alkylphénol; éthanolamides d'acides gras; N,N-éthanolamides d'acides gras
Anioniques	Tensioactifs dont les groupements fonctionnels s'ionisent dans l'eau pour former des ions organiques chargés négativement	Très répandus et économiquement avantageux; forte activité détergente, moussante et mouillante; généralement bonne biodégradabilité	Sulfates d'alkyle; alkylbenzène sulfonates; oléfinesulfonates; sulfates d'alkyle éthoxylés
Cationiques	Tensioactifs s'ionisant en milieu aqueux pour donner des espèces chargées positivement	Propriétés désinfectantes et bactéricides marquées ; faible pouvoir mouillant ; forte affinité pour les surfaces chargées négativement	Amines grasses primaires ; acétates et chlorhydrates d'amines ; amines grasses N-substituées ; polyoxyéthylènes d'amines grasses ; sels d'ammonium quaternaires
Zwitterioniques (amphotères)	Tensioactifs comportant des groupements fonctionnels pouvant être chargés positivement ou négativement selon le pH du milieu	Faible agressivité vis-à-vis des tissus vivants ; bonne compatibilité avec les autres classes ; utilisés dans des formulations douces ou désinfectantes	Dérivés d'acides aminés; acylamphoacétates; acides alkylaminopropioniques; sodium coco-glycinate; aminopropyl alkylglutamide

1.3 Phénomène du Point de Trouble

1.3.1 Définition de l'extraction au point de trouble (EPT)

Introduite dans la littérature scientifique à la fin des années 1970, l'extraction au point de trouble (Cloud Point Extraction, CPE) s'est progressivement affirmée comme une méthode performante de **pré-concentration et d'extraction**, en accord avec les principes de la **chimie verte** L'intérêt de cette approche repose sur l'exploitation des **micelles**, dont les propriétés de solubilisation offrent de nombreux avantages analytiques

La mise en œuvre de la CPE se distingue par sa **simplicité opératoire**, son **faible coût**, la **réduction de l'équipement nécessaire** et des **temps d'extraction relativement courts** Cette technique repose sur la capacité des micelles à solubiliser des espèces qui présentent une faible solubilité dans le milieu considéré En environnement aqueux, les micelles favorisent l'incorporation de composés hydrophobes, tels que les molécules organiques non polaires, tandis qu'en milieu apolaire, elles permettent au contraire la stabilisation de composés plus polaires au sein de leur structure

Ces dernières années, de nombreuses études ont mis en évidence l'efficacité des micelles pour l'**extraction et la pré-concentration d'ions métalliques en solution aqueuse** Dans ce contexte, l'ajout d'un **agent complexant** est indispensable afin de former, avec l'ion cible, un complexe suffisamment hydrophobe pour être incorporé dans le cœur des micelles Ce mécanisme favorise ainsi le transfert sélectif de l'espèce d'intérêt vers la phase micellaire La section suivante présentera les caractéristiques des tensioactifs les plus pertinents pour ce type d'extraction, avant d'aborder les mécanismes impliqués dans le procédé de CPE **[4].**

1.3.2 Mécanisme de séparation de phases (température, solubilité)

L'extraction en phase aqueuse (EPA) constitue une technique de séparation et de préconcentration à la fois simple, économique et respectueuse de l'environnement, offrant également des conditions de travail sûres pour le chercheur Cette méthode repose sur l'utilisation de **tensioactifs comme milieu d'extraction** et s'appuie sur le principe de l'extraction micellaire Dans l'EPA, les micelles jouent le rôle d'agents extractants Elles se forment lorsque la concentration du tensioactif atteint une valeur seuil appelée **concentration micellaire critique (CMC)**, propre à chaque tensioactif.

Les molécules de tensioactif sont constituées de deux parties distinctes : une **queue hydrophobe** et une **tête hydrophile** En solution aqueuse, lorsque la concentration dépasse la CMC, les tensioactifs s'auto-assemblent pour former des micelles, dans lesquelles les queues hydrophobes sont orientées vers l'intérieur afin de constituer un cœur hydrophobe, tandis que les têtes hydrophiles restent en contact avec le milieu aqueux Les composés bioactifs présents dans l'échantillon sont alors isolés et piégés au sein de ce cœur hydrophobe, ce qui permet leur encapsulation et leur préconcentration.

Après la solubilisation des analytes, le système est chauffé à une température supérieure à la **température critique de transition (TCT)** Cette température correspond au seuil à partir duquel la solution initialement monophasique devient trouble et amorce une séparation de

phases À l'instar de la CMC, la TCT est une propriété caractéristique du tensioactif utilisé Elle doit être soigneusement contrôlée, car des valeurs trop élevées peuvent provoquer la dégradation de composés thermosensibles Le chauffage entraîne la formation de deux phases distinctes : une phase aqueuse appauvrie en tensioactif, dont la concentration est inférieure ou égale à la CMC, et une phase concentrée riche en tensioactif, dans laquelle l'analyte est extrait et préconcentré.

Le mécanisme de séparation de phases est principalement attribué à la **déshydratation des groupements polaires** des molécules de tensioactif sous l'effet de la température . Ce phénomène réduit les forces de répulsion entre les micelles, favorisant leur agrégation et la formation d'une phase dense. La séparation est généralement accélérée par une étape de **centrifugation**, suivie d'un refroidissement du système afin d'augmenter la viscosité de la phase riche en tensioactif . L'étape finale de l'EPA consiste à éliminer la phase aqueuse par décantation, puis à dissoudre la phase micellaire concentrée dans un solvant compatible avec la technique de détection choisie. L'échantillon ainsi préparé est alors prêt pour la quantification de l'analyte cible **[5].**

1.3.3 Diagramme de phase et zone de miscibilité

Les diagrammes de phase constituent un outil fondamental pour décrire le comportement thermodynamique des solutions de tensioactifs et délimiter les zones de miscibilité en fonction de la température et de la concentration. Une variation de la température modifie les interactions tensioactif–solvant et intermicellaires, ce qui peut perturber l'équilibre micellaire et conduire à une perte de stabilité du système homogène.

Au-delà d'une température critique, la solution peut se séparer en deux phases liquides coexistantes : une phase riche en tensioactif (coacervat) et une phase pauvre en tensioactif Cette transition et les domaines monophasique et biphasique sont classiquement représentés sur un diagramme de phase température–concentration **figure 1.6**, qui sera présenté ultérieurement Dans la phase diluée, la concentration en tensioactif reste généralement proche de la CMC, indiquant une accumulation du tensioactif dans la phase riche.

Selon la nature du tensioactif, d'autres températures caractéristiques peuvent apparaître, comme la température de Krafft pour les tensioactifs ioniques, qui marque la transition entre un domaine de solubilité limitée et un domaine favorable à la formation de micelles **[1].**

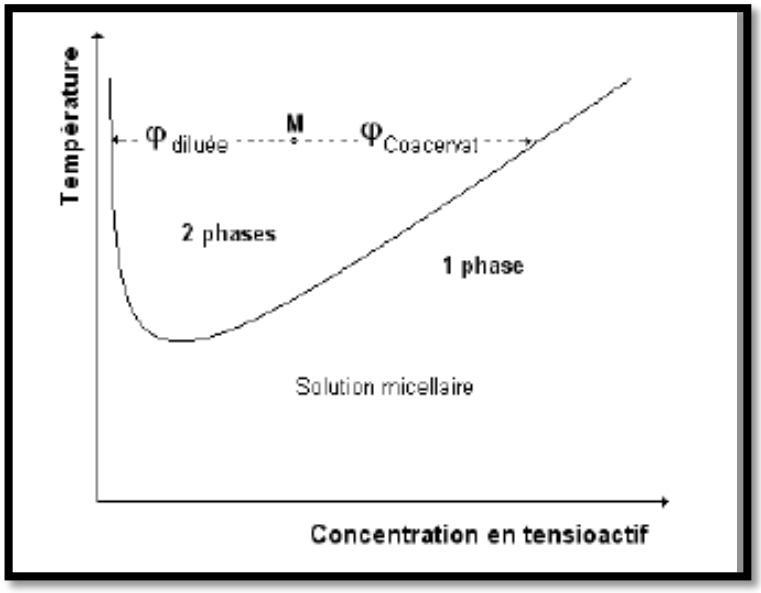


Figure 1.6* :** *Diagramme binaire d'un système eau/tensioactif non ionique* ***[1].

1.4 Principes de l'Extraction au Point de Trouble (CPE)

1.4.1 Mécanisme de solubilisation des solutés dans les micelles

L'extraction au point de trouble (CPE) est une technique de séparation micellaire qui remplace les solvants organiques traditionnels par des surfactants aqueux (souvent non-ioniques) Au-delà d'une certaine concentration en surfactant appelée **CMC** (Concentration Micellaire Critique), les molécules de surfactant s'associent pour former des **micelles** dont le cœur hydrophobe peut solubiliser des analytes hydrophobes ou amphiphiles présents dans l'échantillon Dans ce contexte :

- Les **micelles** capturent les solutés cibles dans leur noyau hydrophobe ou à l'interface hydrophobe/hydrophile grâce à des interactions hydrophobes et électrostatiques ; l'analyte distribuée entre la phase aqueuse et les micelles dépend de son affinité pour ces régions micellaires.

- En chauffant la solution au-delà de la **température de point trouble** (CPT pour « cloud point température »), les surfactants deviennent moins solubles, entraînant **l'agrégation des micelles** et la séparation de deux phases distinctes : une phase riche en surfactant (coacervat) et une phase diluée pauvre en surfactant, où l'analyte est concentré dans la phase riche.

- Ce mécanisme de solubilisation dépend aussi du type de surfactant (non-ionique, parfois mixte), de la nature de l'analyte et de la composition du milieu (pH, force ionique, etc) ; certains

analytes nécessitent des agents complexants pour former des espèces plus facilement solubilisables **[5].**

1.4.2 Étape de chauffage et centrifugation

L'étape expérimentale typique de CPE se déroule en plusieurs phases :

1.4.3 Mélange des composants

La solution contenant l'analyte est préparée, souvent avec un surfactant non-ionique (ex. Triton X-114) à une concentration supérieure à la CMC, et parfois un agent complexant si nécessaire.

1.4.3.1 Chauffage jusqu'au point trouble

On élève la température de la solution au-delà de la température de point trouble (CPT) du système surfactant/solution.

À cette température, la solution devient trouble et les micelles déshydratées s'agrègent, initiant la séparation en deux phases :

- **Phase riche en surfactant (coacervat)**
- **Phase micellaire diluée**

Cet échange thermique réduit la solubilité des micelles dans l'eau et favorise la préconcentration de l'analyte dans la phase coacervat **[5].**

1.4.3.2 Centrifugation

La centrifugation est généralement utilisée pour accélérer la séparation des deux phases après l'apparition du point trouble. Elle améliore la décantation et la compaction de la phase riche en surfactant, facilitant l'isolement de l'analyte extrait.

Typiquement, des durées de centrifugation de quelques minutes suffisent pour séparer efficacement la phase coacervat du surnageant aqueux **[6].**

1.4.3.3 Récupération et conditionnement

Après séparation, la phase riche en surfactant contenant l'analyte est récupéré (souvent par décantation) puis conditionnée (dilution ou dissolution) pour l'analyse instrumentale (HPLC, GC, spectrophotométrie, etc) **[5].**

1.4.4 Facteur d'enrichissement et rendement d'extraction

Deux paramètres clés pour évaluer la performance d'une CPE sont le facteur d'enrichissement (EF) et le rendement d'extraction (E%) :

1.4.4.1 Facteur d'enrichissement (Enrichment Factor – EF)

– Le facteur d'enrichissement représente le rapport de concentration de l'analyte dans la phase riche en surfactant après extraction à celle dans la phase initiale avant extraction.

– Il reflète l'efficacité de la préconcentration : plus l'analyte est dirigé dans la phase coacervat, plus le EF est élevé.

– Par exemple, dans une application pratique de CPE avec spectrophotométrie, un EF ≈ 4,6 a été obtenu pour l'extraction de quercétine dihydrate, montrant une nette préconcentration du composé dans la phase extractive **[7].**

1.4.4.2 Rendement d'extraction (%)

– Le rendement d'extraction correspond à la fraction ou pourcentage de l'analyte initialement présent dans l'échantillon qui est effectivement transféré dans la phase riche en surfactant après CPE.

– Un rendement élevé signifie que la majeure partie de l'analyte a été récupérée, ce qui dépendra de paramètres comme la nature du surfactant, la température, le temps d'incubation, la force ionique et le pH de la solution.

– Par exemple, dans l'extraction de nanoparticules hydrophobes en milieu aqueux, des efficacités supérieures à 80 % ont été observées selon la nature des revêtements et conditions expérimentales **[8].**

1.5 Paramètres Influençant l'Efficacité de l'Extraction

1.5.1 Effet du pH

Le pH de la solution est l'un des facteurs les plus critiques dans la CPE, surtout pour les analytes ionisables. Il influence l'état ionique ou neutre des espèces à extraire :

- Un pH qui favorise la forme non ionisée de l'analyte améliore son affinité pour la phase micellaire et augmente l'efficacité d'extraction.
- Dans le cas des métaux, le pH conditionne la formation de complexes avec les agents chélatants, ce qui joue directement sur la partition vers la phase riche en tensioactif.

• Une variation de pH peut modifier l'ionisation des analytes, et ainsi leur solubilité dans la phase aqueuse versus micellaire **[9].**

1.5.2 Concentration du tensioactif

La concentration de tensioactif détermine la quantité des micelles disponibles pour capturer l'analyte :

• Une concentration supérieure à la CMC permet la formation de micelles et la séparation en deux phases.

• Un excès de tensioactif peut augmenter la viscosité de la phase riche, réduisant la facilité de séparation et le facteur d'enrichissement.

• Une concentration trop faible ne forme pas suffisamment de micelles, limitant l'extraction **[8].**

1.5.3 Optimisation du volume de la phase riche en tensioactif

Le volume de la phase micellaire influence la préconcentration :

• Un petit volume de phase riche favorise un facteur d'enrichissement élevé, mais peut rendre la manipulation difficile.

• Un grand volume rend la séparation plus facile mais dilue l'analyte, réduisant l'efficacité.

• L'optimisation repose sur un compromis entre volume, récupération et facilité de manipulation **[8].**

1.5.4 Température et temps d'équilibrage

La température et le temps d'équilibrage sont essentiels au processus :

• La séparation de phase n'a lieu que si la température dépasse la température de point trouble (CPT) du surfactant.

• L'augmentation de température au-delà du CPT favorise la déshydratation des micelles et augmente l'interaction hydrophobe, améliorant l'extraction.

• Cependant, une température trop élevée peut dégrader des analytes thermosensibles ou perturber les micelles.

• Le temps d'incubation doit être suffisant pour que l'équilibre de phase soit atteint ; généralement, il augmente l'efficacité jusqu'à un plateau **[5].**

1.5.5 Impact sur la cinétique de séparation

La cinétique de séparation dépend du déplacement des analytes vers les micelles et de la dynamique de séparation des phases :

- Une température adéquate et un temps d'équilibrage approprié accélèrent la formation de phases distinctes.
- Le chauffage efficace favorise une séparation plus nette et rapide.
- La présence de sel ou la modification de la phase aqueuse peuvent aussi optimiser cette cinétique **[8].**

1.6 Effet de la force ionique (Effet de sel / Salting-out)

La force ionique (par ajout de sel) affecte fortement la CPE :

- L'ajout de sels (e g, NaCl, Na_2SO_4) peut diminuer la CMC, augmenter le nombre et la taille des micelles, et abaisser la température de point trouble.
- La présence d'électrolytes favorise l'efficience de séparation, en déshydratant les micelles et en renforçant les interactions hydrophobes.
- Ce phénomène, appelé effet de salting-out, favorise le transfert de l'analyte vers la phase riche en tensioactif et facilite la séparation **[10].**

1.7 Amélioration de la séparation des phases

Plusieurs stratégies peuvent améliorer la séparation :

- Ajout de sel ou ajustement de la température pour faciliter la coalescence des micelles et la séparation de phase.
- Utilisation de centrifugation adéquate (vitesse/durée) pour accélérer la décantation des phases.
- Choix de surfactants avec un CPT adapté aux conditions expérimentales **[6].**

1.8 Agents chélatants (pour les métaux)

L'extraction des ions métalliques par l'approche au point de trouble **(Cloud Point Extraction, CPE)** nécessite presque toujours l'utilisation d'agents chélatants appropriés pour obtenir une extraction efficace En solution aqueuse, les ions métalliques sont généralement très hydrophiles, ce qui limite leur transfert spontané vers la phase micellaire riche en tensioactif. L'ajout d'un agent chélatant permet de former un complexe métallique hydrophobe capable de migrer plus facilement vers la phase micellaire après l'induction du point de trouble.

Les agents chélatants sont des ligands organiques possédant plusieurs sites donneurs capables de coordonner un ion métallique pour former une « chélate métallique » Ce complexe présente une solubilité réduite dans l'eau libre et une affinité améliorée pour le cœur hydrophobe des micelles du tensioactif non ionique, favorisant ainsi le transfert de l'analyte métallisé vers la phase enrichie en surfactant. Le mécanisme de formation de ces complexes est l'un des principes fondamentaux qui permettent à la CPE d'être une méthode efficace pour préconcentrer et séparer des métaux à l'état de traces**[11].**

La littérature rapporte de nombreux exemples d'agents chélatants exploités pour différentes classes de métaux. Par exemple, dans des travaux récents, des ligands spécifiques tels que la bis (2-acétly pyridine 4-phényl 3-thiosemicarbazone) ont été utilisés pour former des complexes avec Cu (II), Ni (II) et Co (II) qui sont ensuite extraits via un surfactant comme le SDS, améliorant significativement la préconcentration des métaux dans la phase micellaire **[12].**

De même, une étude récente a synthétisé un agent chélatant dérivé de calix-4-resorcinarene fonctionnalisé pour extraire sélectivement les ions Pb^{2+} à partir de solutions métalliques mixtes. Ce travail a démontré que la combinaison d'un ligand hydrophobe et d'un tensioactif non ionique **(Triton X-114)** permet d'obtenir des rendements d'extraction très élevés et une bonne sélectivité du plomb par rapport à d'autres métaux concurrents **[13].**

D'autres exemples bien documentés montrent que des agents chélatants classiques comme **8-hydroxyquinoline (8-HQ)** sont utilisés pour la séparation de lanthanides (III), confirmant que la structure du ligand et le rapport ligand/métal influencent fortement l'efficacité d'extraction et la sélectivité du procédé **[14].**

Sans l'utilisation d'un agent chélatant, les ions métalliques hydrophiles restent dans la phase aqueuse, ce qui réduit considérablement l'efficacité de la CPE. Ainsi, le choix du ligand, sa structure chimique, sa sélectivité pour un ion donné, ainsi que sa concentration relative par rapport au métal sont des paramètres essentiels pour maximiser la formation du complexe métallique hydrophobe et optimiser le partage vers la phase surfactant **[11].**

1.9 Rôle de l'agent complexant dans l'hydrophobicité du complexe

Le complexe formé avec un agent complexant module l'hydrophobicité :

- Un complexe plus hydrophobe aura une meilleure affinité pour le cœur micellaire, améliorant la récupération.

- La structure chimique du chélatant et du complexe influence directement la partition analyte/micelle.

- L'optimisation de l'agent complexant peut donc maximiser la sélectivité et l'efficacité de la CPE pour des métaux ou analytes spécifiques **[15].**

1.10 Applications de la CPE (Partie Pratique)

Les milieux aquatiques contaminés par des ions de métaux lourds présentent des défis majeurs, car ces polluants ne se dégradent pas naturellement. Leur bioaccumulation progressive chez les animaux et les plantes constitue une menace importante pour la santé humaine. Par conséquent, la détection rapide et précise des ions de métaux lourds dans l'eau est cruciale pour la protection de l'environnement et la prévention des maladies **[16].**

1.10.1 Extraction de métaux lourds

La CPE est largement utilisée pour la préconcentration et la détermination d'**ions métalliques toxiques** dans l'eau, les sols et les aliments. Plusieurs études démontrent que l'ajout d'un ligand chélatant et l'optimisation des conditions (pH, température, quantité de surfactant) permettent d'obtenir des **rendements d'extraction très élevés.**

Par exemple, Ozdemir et coll ont récemment développé une méthode CPE utilisant un ligand à base de benzimidazole pour la préconcentration simultanée de **Cu (II), Ni (II), Pb (II)** et **Cd (II)** dans des eaux naturelles et des légumes avant détermination par spectrométrie d'absorption atomique Les conditions optimisées ont permis une récupération fiable des ions métalliques même dans des matrices complexes telles que l'eau de rivière ou des légumes frais, démontrant l'efficacité de la CPE pour les analyses environnementales et alimentaires **[17].**

Un autre travail de revue signale que l'utilisation de tensioactifs non ioniques dans la CPE permet la séparation de métaux comme Cd, Cu et Co avec une bonne répétabilité et fiabilité, ce qui fait de la CPE une technique robuste pour la détection des métaux lourds dans des échantillons réels **[18].**

1.10.2 Détermination de pesticides et polluants organiques

La CPE est également adaptée à l'extraction de **pesticides et de polluants organiques** (e g, organochlorés et organophosphorés), en particulier lorsqu'elle est couplée à des techniques analytiques sensibles comme la chromatographie en phase gazeuse ou liquide.

Dans une étude récente, une **CPE assistée par micro-ondes** a été développée pour extraire 19 pesticides organochlorés et organophosphorés à partir de jus de fruits avant analyse par GC–

MS. L'utilisation de la CPE a permis d'améliorer la sensibilité de détection tout en réduisant l'utilisation de solvants toxiques, soulignant le potentiel de la CPE comme méthode verte pour l'analyse de contaminants alimentaires **[19].**

Des revues de la littérature montrent également que la CPE peut être combinée à des réactions in situ ou à des solvants eutectiques profonds pour extraire des insecticides néonicotinoïdes de l'eau, des sols et des urines, étendant encore son domaine d'application aux résidus de polluants organiques modernes **[20].**

1.10.3 Séparation d'espèces biochimiques

La CPE trouve des applications importantes dans l'analyse de **composés biochimiques**, notamment les antioxydants, les vitamines et les polyphénols, en particulier lorsqu'on s'intéresse à leur extraction à partir de matrices alimentaires ou biologiques.

Par exemple, l'extraction au point de trouble a été utilisée pour récupérer plus de **95 % des polyphénols totaux** dans des jus de pommes de qualité inférieure, ce qui démontre l'efficacité de la CPE pour isoler des composés bioactifs précieux à partir de matrices nutritives **[21].** Ce type d'application montre que la CPE peut servir non seulement en chimie analytique mais aussi dans la valorisation de produits naturels.

1.10.4 Analyses environnementales et pharmaceutiques

La CPE est de plus en plus intégrée dans les **analyses environnementales**, notamment pour surveiller les éléments traces dans les eaux de boisson, les eaux de rivière, les produits alimentaires ou encore les matrices biologiques. L'une des revues récentes souligne que la CPE associée à des méthodes spectrométriques permet une séparation et une quantification efficaces des éléments traces dans une grande variété de boissons, y compris l'eau potable, les jus, le vin et le lait **[22].**

En outre, la CPE est appliquée dans le domaine **pharmaceutique** pour la détermination de médicaments et de métabolites dans des matrices biologiques comme le plasma ou l'urine, offrant de bonnes récupérations et sensibilité tout en respectant la simplicité et la rapidité opérationnelles **[23].**

1.10.5 Comparaison avec les méthodes classiques (extraction liquide-liquide, SPE)

Comparée aux méthodes classiques de préparation d'échantillons, l'extraction au point de trouble (Cloud Point Extraction, CPE) présente plusieurs avantages significatifs Contrairement à l'extraction liquide-liquide (LLE), qui nécessite généralement de grands volumes de solvants

organiques toxiques et inflammables, la CPE repose sur des **systèmes micellaires aqueux**, réduisant ainsi l'impact environnemental et les risques pour l'opérateur La méthode classique est principalement basée sur des **tensioactifs non ioniques** présentant un point de trouble dépendant de la température, permettant une séparation de phase simple et reproductible Des développements récents montrent également l'utilisation de **tensioactifs ioniques et de systèmes mixtes**, élargissant le champ d'application de la technique**[5, 24].**

Comparativement à la LLE, la CPE réduit les problèmes d'émulsification et simplifie le protocole expérimental Les études récentes indiquent que la CPE permet d'obtenir des facteurs d'enrichissement élevés et de faibles limites de détection, tout en s'inscrivant dans une démarche de chimie verte **[25].**

Par rapport à l'extraction en phase solide (SPE), la CPE présente un coût plus faible et ne nécessite pas de cartouches spécifiques Bien que la SPE puisse offrir une meilleure automatisation, des travaux récents montrent que la CPE atteint des performances analytiques comparables pour l'analyse des pesticides et des métaux lourds dans les matrices environnementales et alimentaires **[17, 25].**

Ainsi, la CPE se distingue par son équilibre entre performance analytique, simplicité opératoire et durabilité environnementale.

1.11 Références

[1]. Benkhedja, H, Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs, 2015, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT

[2]. Kerverdo, S and B Brancq, Tensioactifs basés sur des sucres l'actualité chimique, 2008(323-324): p 35

[3]. MARTIN, P. P., & Kordkatooli, E. (2023). *Étude des tensioactifs cationiques et de leurs applications industrielles*. Université de Reims Champagne-Ardenne.

[4]. Blanchet-Chouinard, G, Extraction au point trouble séquentielle de radionuclé ides d'origine naturelle à des fins de surveillance environnementale 2022

[5]. Sznek, B, O Kupczyk, and A Czyrski, Cloud point extraction as an environmentally friendly technique for sample preparation Processes, 2025 13(2) : p 430

[6]. Kori, S, Cloud point extraction coupled with back extraction : a green methodology in analytical chemistry Forensic sciences research, 2021 6(1) : p 19-33

[7]. Abed, S S and M M Mohammed, Spectrophotometric and cloud point extraction methods to detect Quercetin Dihydrate in supplement formulations and urine samples Ukrainian Journal of Nephrology and Dialysis, 2024(4 (84)) : p 75-85

[8]. Garoub, M M, et al, Utilization of cloud point extraction for enhancement the efficiency of spectrophotometric estimation of milnacipran HCl as anti-depression drug in dosage forms and application to its tablets uniformity testing Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences, 2023 9(1) : p 29-39

[9]. Chatzimitakos, T, et al, Exploring the feasibility of cloud-point extraction for bioactive compound recovery from food byproducts: a rêviez Biomass, 2023 3(3) : p 306-322

[10]. Micha┼éowska, A, O Kupczyk, and A Czyrski, The chemometric evaluation of the factors influencing cloud point extraction for fluoroquinolones Pharmaceutics, 2023 15(6) : p 1774

[11]. Pytlakowska, K, V Kozik, and M Dabioch, Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions : a review Talanta, 2013 110 : p 202-228

[12]. Shah, A, et al, Cloud point extraction for the determination of different metal ions by using Bis (2-acetyl pyridine 4-phenyl 3-thiosemicarbazone) as complexing reagent Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research Series A : Physical Sciences, 2019 62(2): p 76-81

[13]. Liu, J -L, et al, A resorcinarene based chelating agent for selective cloud point extraction of Pb2+ ions in water : Synthesis, structural characterization and analytical applications Arabian Journal of Chemistry, 2023 16(7) : p 104866

[14]. Favre-Réguillon, A, et al, Cloud point extraction : an alternative to traditional liquid-liquid extraction for lanthanides (III) separation Talanta, 2004 63(3) : p 803-806

[15]. Rosen, M J and J T Kunjappu, Surfactants and interfacial phenomena2012 : John Wiley & Sons

[16]. Yuan, S, Indirect detection of lead (II), cadmium (II) and mercury (II) on a microfluidic electrophoresis chip Analytical Methods, 2024 16(39) : p 6736-6745

[17]. Ozdemir, O, et al, A Novel Cloud Point Extraction Method Using a Benzimidazole-Based Ligand for the Preconcentration of Toxic Heavy Metals in Water and Food Samples Analytical Methods, 2026

[18]. Abd Al-ameer, A S and H G Mohan, Pre-concentration of Some Heavy Metals using cloud point extraction University of Thi-Qar Journal of Science, 2022 9(1) : p 95-101

[19]. Hristozova, A and K Simitchiev, Novel Microwave-Assisted Cloud Point Extraction Prior to Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Extraction of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides from Fruit Juices Separations, 2025 12(9) : p 231

[20]. Ji, Y, et al, Facile cloud point extraction for the separation and determination of phenolic acids from dandelion ACS omega, 2021 6(20) : p 13508-13515

[21]. Togantzi, M -I, et al, Cloud Point Extraction as a Green Method for the Extraction of Antioxidant Compounds from the Juice of Second-Grade Apples Biomass, 2025 5(3) : p 48

[22]. Hagarovà, I and M Urïk, Cloud point extraction in beverage analysis: Innovations and applications for trace elements Beverages, 2024 10(3): p 67

[23]. Kojro, G rand P Wroczyński, Cloud point extraction in the determination of drugs in biological matrices Journal of chromatographic science, 2020 58(2) : p 151-162

[24]. Halko, R, I Hagarova, and V Andruch, Innovative approaches in cloud-point extraction Journal of Chromatography A, 2023 1701 : p 464053

[25]. Araújo, V c E, et al, Cloud point method applied to the extraction and preconcentration of thiabendazole pesticide from whole grape juice samples and amperometric detection by HPLC Analytical Methods, 2024 16(28) : p 4827-4834

II. Les colorants – Généralités et étude du bleu de méthylène

2.1 Généralités sur les colorants

2.1.1 Introduction

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans les industries textiles, papetière, pharmaceutique et alimentaire. Leur rejet dans les eaux usées constitue un problème environnemental majeur en raison de leur forte stabilité chimique et de leur résistance à la biodégradation. Les effluents de teinture contiennent souvent des composés présentant une toxicité cancérogène, mutagène ou reprotoxique (CMR) **[1].**

2.1.2 Historique

L'utilisation des colorants naturels remonte à l'Antiquité, notamment avec l'indigo et la pourpre. Cependant, l'essor industriel débute en 1856 avec la synthèse accidentelle de la mauvéine par William Henry Perkin. Cette découverte marque le début de la chimie organique industrielle et de la production massive de colorants synthétiques. Le développement ultérieur des colorants azoïques et anthraquinoniques a permis une diversification des applications industrielles, notamment dans le textile et l'imprimerie **[2].**

2.1.3 Classification des colorants

Les colorants sont classés selon l'origine et la structure chimique et leurs applications :

2.1.3.1 Selon l'origine

Les colorants naturels sont extraits de sources végétales, animales ou minérales. Leur intérêt actuel repose sur leur biodégradabilité et leur moindre impact environnemental. Néanmoins, ils présentent souvent une stabilité thermique et une résistance à la lumière inférieures aux colorants synthétiques **[3].**

Les colorants synthétiques, issus de la chimie organique industrielle, dominent aujourd'hui le marché mondial en raison de leur reproductibilité, de leur large gamme chromatique et de leur stabilité accrue **[4].**

2.1.3.2 Selon la structure chimique

Les colorants azoïques contiennent un groupe azo (–N=N–) reliant deux noyaux aromatiques. Ils représentent la majorité des colorants industriels mais peuvent, dans certains cas, libérer des amines aromatiques toxiques **[5].**

Les colorants anthraquinoniques possèdent un noyau anthraquinone conférant une grande stabilité thermique et photostabilité, ce qui les rend adaptés aux applications textiles exigeantes **[6].**

Les colorants triphénylméthanes présentent une structure centrée sur un carbone triaryl et offrent des teintes vives, bien que leur résistance à la lumière soit limitée **[7].**

Les colorants hétérocycliques, incluant le bleu de méthylène, comportent des hétéroatomes **(N, S, O)** dans un cycle aromatique, ce qui influence leurs propriétés électroniques et redox **[8].**

2.1.3.3 Selon l'application

Dans l'industrie textile, les colorants doivent présenter une forte affinité pour les fibres et une bonne solidité à la lumière et au lavage **[9].**

Les colorants alimentaires sont strictement réglementés et soumis à des évaluations toxicologiques approfondies **[10].**

Les colorants biologiques sont utilisés en histologie pour révéler les structures cellulaires **[11].**

Les colorants pharmaceutiques sont des excipients utilisés principalement pour assurer l'identification visuelle des médicaments, différencier les dosages et améliorer l'acceptabilité par le patient. Leur emploi est strictement encadré par les autorités réglementaires (FDA, EMA), qui imposent des exigences élevées en matière de pureté, stabilité physico-chimique et sécurité toxicologique. Certains colorants, présentent une double fonction, agissant à la fois comme agent colorant et comme principe actif thérapeutique, notamment dans le traitement de la méthémoglobinémie. Les études récentes insistent également sur la nécessité d'évaluer rigoureusement les risques d'hypersensibilité et de développer des alternatives plus sûres **[12].**

2.1.4 Propriétés générales

2.1.4.1 Chromophore et auxochrome

La coloration des composés organiques résulte principalement de la présence de chromophores, c'est-à-dire de systèmes π conjugués capables d'absorber sélectivement le rayonnement dans le domaine visible. Les groupes fonctionnels tels que –N=N–, –C=O, $–NO_2$ ou les cycles aromatiques étendus constituent les principales unités chromophores. L'intensité et la position de la bande d'absorption sont modulées par les auxochromes (–OH, $–NH_2$, $–SO_3H$), qui agissent comme donneurs ou attracteurs d'électrons et modifient la distribution électronique du système conjugué par effet mésomère ou inductif. Cette interaction entraîne

souvent un déplacement bathochrome (vers le rouge) ou hypsochrome (vers le bleu) du maximum d'absorption **[13].**

2.1.4.2 Solubilité

La solubilité des colorants dépend essentiellement de la présence de groupes ionisables ou polaires capables d'interagir avec le solvant. Les groupements sulfonates ($–SO_3^-$), carboxylates ($–COO^-$) ou ammoniums ($–NH_3^+$) augmentent fortement l'hydrophilie en favorisant les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène avec l'eau. Les colorants cationiques, tels que le bleu de méthylène, présentent une solubilité aqueuse élevée en raison de leur charge positive permanente, ce qui facilite leur dispersion mais contribue également à leur mobilité dans les milieux aquatiques **[14].**

2.1.4.3 Stabilité thermique et chimique

Les colorants synthétiques sont conçus pour présenter une forte stabilité thermique, photochimique et chimique, afin de résister aux conditions industrielles (température élevée, variation de pH, exposition à la lumière). Cette stabilité est principalement due à la présence de noyaux aromatiques condensés et de systèmes conjugués étendus. Toutefois, cette résistance structurelle complique leur biodégradation dans l'environnement et explique leur persistance dans les effluents industriels, constituant ainsi un enjeu majeur en traitement des eaux **[15].**

2.1.4.4 Résistance à la lumière (solidité)

La solidité à la lumière correspond à la capacité d'un colorant à conserver sa teinte sous exposition prolongée au rayonnement UV et visible. Elle dépend fortement de la stabilité du système aromatique et du degré de conjugaison électronique. Les colorants anthraquinoniques, caractérisés par un noyau aromatique condensé particulièrement stable, présentent généralement une excellente photorésistance comparativement aux colorants azoïques, plus sensibles aux réactions de photodégradation **[16].**

2.1.5 Impact environnemental et toxicité

2.1.5.1 Pollution des eaux

Les colorants synthétiques utilisés massivement dans les industries textiles, alimentaires, pharmaceutiques et autres sont une source majeure de pollution des eaux usées. Une grande partie des colorants ne se fixe pas complètement sur les substrats et est rejetée avec les effluents industriels, ce qui conduit à une coloration persistante des milieux

aquatiques. Cette coloration réduit la pénétration de la lumière, entraînant une diminution de la photosynthèse chez les plantes aquatiques et une altération profonde des cycles biologiques aquatiques. De plus, l'excès de colorants augmente la demande chimique en oxygène (COD) et la demande biochimique en oxygène (BOD) dans les cours d'eau, réduisant la quantité d'oxygène disponible pour les organismes aquatiques et perturbant les équilibres écologiques. Les composés aromatiques stables dans beaucoup de colorants, tels que les azoïques, sont notamment persistants et toxiques, ce qui contribue à la dégradation de la qualité de l'eau et à des risques écotoxicologiques importants dans les habitats aquatiques **[17].**

2.1.5.2 Biodégradabilité

La biodégradabilité des colorants synthétiques est très variable selon leur structure chimique, mais en général elle est faible, surtout pour les structures aromatiques étendues et les colorants azoïques. Ces molécules sont souvent résistantes à l'attaque enzymatique des microorganismes utilisés dans les plantes de traitement des eaux usées conventionnelles, ce qui les rend difficiles à éliminer biologiquement. Leur stabilité chimique et leur résistance à la dégradation conduisent à leur accumulation dans les sédiments, où ils peuvent persister pendant de longues périodes et entrer dans les chaînes trophiques par bioaccumulation. Cette persistance augmente leur potentiel de toxicité à long terme pour les organismes aquatiques et les humains, notamment via l'exposition chronique ou la transformation en sous-produits plus toxiques **[18].**

2.1.5.3 Réglementations

Face aux effets néfastes des colorants sur l'environnement et la santé, de nombreuses régulations internationales ont été mises en place pour encadrer leur utilisation et leur élimination. Au niveau européen, le règlement **REACH** (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) impose l'enregistrement, l'évaluation et la restriction de substances chimiques dangereuses, y compris certains colorants synthétiques qui peuvent présenter des risques mutagènes ou cancérogènes. Les directives sur la qualité des eaux de surface définissent des normes de rejet pour les paramètres physico-chimiques tels que la couleur, la DBO, la DCO et les niveaux de substances organiques persistantes. Malgré ces cadres réglementaires, dans de nombreuses régions du monde – notamment en Asie du Sud et dans les pays en développement – l'absence d'infrastructures de traitement adéquates conduit encore à des rejets massifs de colorants non traités dans les milieux aquatiques,

soulignant la nécessité d'une mise en œuvre plus rigoureuse des réglementations et de technologies efficaces de traitement des effluents **[17].**

2.2 Le bleu de méthylène

2.2.1 Présentation générale

Le Bleu de méthylène, dont le nom chimique est chlorure de méthylthioninium, possède la formule moléculaire **$C_{16}H_{18}ClN_3S$**. Il appartient à la famille des colorants phénothiaziniques, caractérisés par un noyau tricyclique contenant un atome de soufre et un atome d'azote. À l'état solide, il se présente sous forme de poudre cristalline bleu foncé à reflets verdâtres, hautement soluble dans l'eau et dans certains solvants polaires.

Découvert à la fin du XIX^{e} siècle, il a été l'un des premiers colorants synthétiques utilisés en médecine. Aujourd'hui, il occupe une place singulière car il combine propriétés colorantes, redox et pharmacologiques, ce qui en fait un composé modèle en chimie, en biologie et en sciences de l'environnement **[19].**

Tableau 2.1 *Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène (MB).*

Nom chimique	Formule moléculaire	Poids moléculaire	Numéro d'enregistrement CAS	Solubilité (g/L)
Chloro-3,7-bis (diméthylamin) phénothiazine-5-buzz-trishydrate	C_{16} H_{18} CIN_3 S· 3 (H_2 O)	373,9	7220-79-3	50 (20 °C)

2.2.2 Structure chimique

La structure du bleu de méthylène repose sur un **noyau phénothiazine**, constitué de deux cycles benzéniques fusionnés à un hétérocycle contenant un atome de soufre et un atome d'azote. La molécule comporte également deux groupements **diméthylamines** en position latérale, responsables de son caractère fortement donneur d'électrons.

En solution aqueuse, le bleu de méthylène existe principalement sous forme **cationique (MB^+)**, ce qui explique son affinité pour les surfaces chargées négativement (argiles, biomatériaux, membranes cellulaires). Cette structure conjuguée étendue est à l'origine de son intense absorption dans le visible, autour de 660–670 nm **[20, 21].**

2.2.3 Propriétés physico-chimiques

Le bleu de méthylène est **hautement soluble dans l'eau** en raison de sa nature ionique. Il présente une **couleur bleue intense** due à une transition **π–π*** dans son système aromatique conjugué.

L'une de ses propriétés majeures est son comportement **oxydoréducteur réversible** : il peut être réduit en **leucométhylène bleu (forme incolore)** puis réoxydé à l'air, ce qui en fait un excellent indicateur redox. Cette propriété est exploitée dans des systèmes catalytiques et dans l'expérience classique de la « bouteille bleue ».

Le bleu de méthylène est également un **agent photosensible** capable de générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) sous irradiation lumineuse, propriété utilisée en thérapie photodynamique.

2.2.4 Applications

2.2.4.1 En biologie et médecine

Le bleu de méthylène est utilisé comme **colorant vital en microscopie**, permettant la coloration des noyaux cellulaires et des structures bactériennes.

En médecine, il est le traitement de référence de la **méthémoglobinémie**, pathologie caractérisée par l'oxydation du fer de l'hémoglobine ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$). Il agit comme agent réducteur en restaurant la capacité de transport de l'oxygène.

Il possède également des propriétés antiseptiques légères et fait l'objet d'études dans les maladies neurodégénératives en raison de ses effets mitochondriaux **[22].**

2.2.4.2 En chimie

Le bleu de méthylène est utilisé comme **indicateur d'oxydoréduction** dans les systèmes biologiques et analytiques. L'expérience de la « bouteille bleue » illustre parfaitement son cycle redox réversible entre forme oxydée bleue et forme réduite incolore **[23, 24].**

2.2.4.3 Autres applications

En aquariophilie, il est utilisé comme **agent antifongique et antiparasitaire**.

En traitement des eaux, il sert de **molécule modèle** pour tester les performances d'adsorbants, photocatalyseurs et procédés avancés d'oxydation **[25].**

2.2.5 Toxicité et précautions

2.2.5.1 Effets secondaires possibles

Bien que le bleu de méthylène soit utilisé en thérapeutique depuis plus d'un siècle, son administration peut entraîner des effets indésirables dose-dépendants. À fortes concentrations, il peut provoquer des troubles gastro-intestinaux, une hypertension transitoire, une hémolyse chez les patients déficients en G6PD, ainsi qu'un risque de **syndrome sérotoninergique** lorsqu'il est administré avec des antidépresseurs inhibiteurs de la recapture de la sérotonine **[26].**

2.2.5.2 Dosage contrôlé en usage médical

Dans le traitement de la méthémoglobinémie, la dose recommandée est généralement de **1 à 2 mg·kg⁻¹ par voie intraveineuse**, administrée lentement. Un surdosage peut paradoxalement induire une méthémoglobinémie supplémentaire par effet oxydant. La surveillance clinique et biologique est donc indispensable lors de son administration **[22].**

2.2.5.3 Manipulation en laboratoire

En laboratoire, le bleu de méthylène doit être manipulé avec des équipements de protection individuelle (gants, lunettes). Bien qu'il ne soit pas classé comme hautement toxique, il peut provoquer des irritations cutanées et oculaires. En milieu environnemental, sa forte stabilité chimique peut entraîner une persistance dans les eaux si aucun traitement n'est appliqué **[25].**

2.2.6 Quelques travaux concernant l'extraction de bleu de méthylène

Les recherches récentes sur l'élimination du bleu de méthylène (MB) s'orientent vers des procédés combinant **adsorption, coagulation-précipitation (CPE), électrocoagulation et procédés avancés d'oxydation**, avec un objectif commun : améliorer la capacité d'abattement, la cinétique et la recyclabilité des matériaux.

2.2.6.1 Biosorption par biomatériaux (adsorbants naturels)

Les biomatériaux issus de déchets agricoles représentent une voie durable et économique.

Une étude récente (2025) a démontré l'efficacité des pelures de patate douce (Ipomoea batatas) comme biosorbant pour le MB, avec une forte dépendance aux paramètres cinétiques et au pH, confirmant un mécanisme dominé par des interactions électrostatiques et des forces de Van der Waals **[27].**

Ces approches présentent **[27]** :

- Faible coût,
- Bonne capacité d'adsorption,
- Valorisation de déchets biomasses,
- Possibilité de régénération partielle.

2.2.6.2 Coagulation–Précipitation / CPE (Coagulation–Précipitation Électrochimique ou classique)

La **CPE**, technique pertinente pour votre travail, repose sur la neutralisation des charges du colorant suivie d'une formation de flocs insolubles.

Les procédés d'électrocoagulation utilisant des électrodes Fe/Cu ont atteint jusqu'à **99 % d'élimination du MB** sous conditions optimisées (24 V, 30 min), démontrant une cinétique rapide et une forte efficacité pour les effluents textiles **[28].**

Avantages de la CPE :

- Destruction partielle du chromophore,
- Réduction rapide de la DCO,
- Faible production de boues comparée à la coagulation chimique classique,
- Possibilité d'intégration en traitement primaire industriel.

Dans une approche électro-adsorptive récente (2025), l'élimination du MB a atteint 98,6% grâce à des résidus riches en fer modifiés, confirmant l'intérêt des procédés électrochimiques hybrides **[29].**

2.2.6.3 Photocatalyse et procédés avancés d'oxydation

Les procédés photocatalytiques à base de TiO_2 ou composites dopés ont montré des performances élevées sous lumière solaire.

Une étude (2024) a démontré une quasi-dégradation complète du MB en 40 minutes sous lumière naturelle, avec une surface spécifique élevée favorisant l'adsorption préalable **[30].**

Plus récemment (2025), des nanocomposites ZnO co-dopés Al/Ce ont montré une amélioration significative de la séparation des charges et donc de l'efficacité photocatalytique **[31].**

Ces procédés permettent :

- Minéralisation partielle ou totale,
- Dégradation du chromophore,
- Réduction de la toxicité résiduelle**.**

2.2.6.4 Catalyse Fenton et photo-Fenton

Des nanoparticules magnétorécupérables ($MgFe_2O_4$) ont démontré une décoloration rapide du MB via un mécanisme Fenton hétérogène, avec excellente recyclabilité (2025) **[32].**

Ces systèmes sont intéressants pour :

- Récupération magnétique facile,
- Faible consommation énergétique,
- Forte constante cinétique pseudo-premier ordre.

2.3 Références

[1]. Lin, X., et al., Advances from conventional to biochar enhanced biotreatment of dyeing wastewater: A critical review. Science of The Total Environment, 2024. **907**: p. 167975.

[2]. Garfield, S., Mauve: how one man invented a color that changed the world2002: WW Norton & Company.

[3]. Bechtold, T. and R. Mussak, Handbook of natural colorants. Vol. 8. 2009: John Wiley & Sons.

[4]. Yaseen, D. and M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. International journal of environmental science and technology, 2019. **16**(2): p. 1193-1226.

[5]. Little, M.P., et al., Evidence relevant to untargeted and transgenerational effects in the offspring of irradiated parents. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2013. **753**(1): p. 50-67.

[6]. Kwon, N., et al., Recent progress on small molecule-based fluorescent imaging probes for hypochlorous acid (HOCl)/hypochlorite (OCl^-). Dyes and Pigments, 2022. **200**: p. 110132.

[7]. Siva, T., S.S. Kumari, and S. Sathiyanarayanan, Dendrimer like mesoporous silica nano container (DMSN) based smart self healing coating for corrosion protection performance. Progress in Organic Coatings, 2021. **154**: p. 106201.

[8]. Safakas, K., et al., Designing antioxidant and antimicrobial polyethylene films with bioactive compounds/clay nanohybrids for potential packaging applications. Molecules, 2023. **28**(7): p. 2945.

[9]. Luo, Q., et al., Waste polyvinyl chloride derived latent thermal energy storage composites for waste heat recovery via packed bed system. Journal of Cleaner Production, 2023. **415**: p. 137841.

[10]. Song, Y.-B., et al., New insights suggest isomaltooligosaccharides are slowly digestible carbohydrates, rather than dietary fibers, at constitutive mammalian α-glucosidase levels. Food chemistry, 2022. **383**: p. 132456.

[11]. Kiernan, J., Histological and histochemical methods2015: Scion publishing ltd.

[12]. Puris, E., et al., Monoacylglycerol lipase inhibitor JJKK048 ameliorates ABCG2 transporter-mediated regorafenib resistance induced by hypoxia in triple negative breast cancer cells. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2023. **112**(9): p. 2581-2590.

[13]. Zollinger, H., Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments2003: John Wiley & Sons.

[14]. Forgacs, E., Cserháti, T., and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment international, 2004. **30**(7): p. 953-971.

[15]. Yagub, M.T., et al., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Advances in colloid and interface science, 2014. **209**: p. 172-184.

[16]. Christie, R., Colour chemistry2014: Royal society of chemistry.

[17]. Lin, J., et al., Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. Nature Reviews Earth & Environment, 2023. **4**(11): p. 785-803.

[18]. Kusumlata, N., et al., Sustainable solutions: reviewing the future of textile dye contaminant removal with emerging biological treatments. Limnol Rev 24 (2): 126-149, 2024.

[19]. Levy, T.E., Resolving Colds to Advanced Covid with Methylene Blue. Townsend e-Letter, 2023: p. 1g-1g.

[20]. Lin, S., et al., Viral nanoparticle system: an effective platform for photodynamic therapy. International Journal of Molecular Sciences, 2021. **22**(4): p. 1728.

[21]. Bapat, P.S., An Interwoven Transcriptional Network Controls Chlamydospore Formation in the Human Fungal Pathogen Candida albicans2021: University of California, Merced.

[22]. Schirmer, R.H., et al., Lest we forget youΓÇËmethylene blueΓÇ³. Neurobiology of aging, 2011. **32**(12): p. 2325. e7-2325. e16.

[23]. Cook, A.G., R.M. Tolliver, and J.E. Williams, The blue bottle experiment revisited: how blue? how sweet? Journal of chemical education, 1994. **71**(2): p. 160.

[24]. Tolliver, R.M. and A.G. Cook, The Blue Bottle experiment revisited. Journal of chemical education, 1994. **71**(2): p. 160-161.

[25]. Huang, B., et al., The novel strategy of ion-adsorbed minerals leaching based on high abundance yttrium for resources, environment and efficiency. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(3): p. 109876.

[26]. Ginimuge, P.R. and S. Jyothi, Methylene blue: revisited. Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology, 2010. **26**(4): p. 517-520.

[27]. Husnain, A., A. Umer, and A. Azam, Novel Biosorption Method for Eliminating Methylene Blue Dye from Wastewater Using Sweet Potato Peels. 2024.

[28]. Fajar, M., S. Agnesia, and F.N. Awan, Enhanced methylene blue removal from aqueous solution by electrocoagulation technique using combined iron and copper electrode. Greensusmater, 2024. **1**(1).

[29]. Chen, S., et al., Electrochemical removal of methylene blue using modified calcination of iron-rich electrolytic manganese residue adsorbents. Separation and Purification Technology, 2025: p. 134544.

[30]. Saint, U.K., et al., Effect of pH on photocatalytic degradation of methylene blue in water by facile hydrothermally grown TiO2 nanoparticles under natural sunlight. JCIS Open, 2025: p. 100150.

[31]. Ameen, S., et al., Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using aluminum and cerium co-doped ZnO nanocomposite. International journal of environmental science and technology, 2025. **22**(16): p. 16549-16558.

[32]. Cabrera, A., et al., Magnetically recoverable $MgFe_2O_4$ nanoparticles as efficient catalysts for rapid dye degradation in water. arXiv preprint arXiv:2512.23841, 2025.

III. Modélisation par les plans d'expériences

3.1 Introduction

Les plans d'expériences constituent des outils puissants d'optimisation, largement utilisés en industrie et en recherche scientifique pour modéliser des phénomènes complexes avec un nombre réduit d'essais. Ils permettent ainsi d'améliorer la qualité des procédés tout en optimisant les ressources expérimentales

Un plan d'expériences est une méthode statistique consistant à organiser une série d'essais dans lesquels plusieurs facteurs sont modifiés simultanément afin d'étudier leur influence sur une ou plusieurs réponses. Cette approche permet d'établir un modèle mathématique reliant les variables d'entrée aux résultats obtenus et de déterminer les conditions optimales du procédé **[1]**.

De manière générale, un plan d'expériences permet de représenter la relation suivante :

$$\mathbf{Y = f\ (X_1, X_2, ..., X_n)} \qquad \mathbf{(1)}$$

Où y est la réponse et xi les facteurs influents

3.2 L'intérêt des plans d'expériences :

L'avantage majeur des plans d'expérience résulte dans le fait qu'ils permettent d'optimiser le nombre d'expérimentations et par suite le temps et le coût de réalisation des essais, en déterminant au préalable les objectifs facteurs ou combinaisons de facteurs influents sur la réponse du système à étudier **[2]**. ». L'utilisation de cet outil demande une connaissance préalable de son principe et de son mode de fonctionnement. Pour cela et avant d'entamer la procédure expérimentale. Un plan d'expériences permet de connaître le comportement d'un système, c'est-à-dire de :

- Connaître les facteurs qui ont le plus grand impact sur les résultats (sur la conformité d'un produit),

- Mettre en évidence les éventuelles interactions entre facteurs.

3.3 Concepts fondamentaux des plans d'expériences

3.3.1 Les réponses

Les réponses correspondent aux résultats mesurés lors des expériences. Elles représentent les grandeurs étudiées permettant d'évaluer l'effet des facteurs expérimentaux.

Elles constituent les variables d'intérêt que l'on cherche à analyser, modéliser et optimiser. La réponse d'un système dépend généralement de plusieurs facteurs simultanément **[1].**

3.3.2 Les facteurs

Les facteurs sont les variables d'entrée du système expérimental. Ce sont les paramètres que l'expérimentateur fait varier afin d'observer leur influence sur la réponse.

Dans le cadre des plans d'expériences, le terme « facteur » est préféré à celui de « variable » pour désigner les paramètres contrôlés **[1].**

3.3.2.1 Domaine d'un facteur

Un facteur varie généralement entre deux niveaux extrêmes :

- Niveau bas (−1).
- Niveau haut (+1) .

Le domaine d'un facteur correspond à l'ensemble des valeurs comprises entre ces deux limites. Il définit l'intervalle dans lequel les expériences sont réalisées.

3.3.2.2 L'espace expérimental

Lorsque plusieurs facteurs sont étudiés, chacun est représenté par un axe dans un repère cartésien. Ces axes sont orthogonaux entre eux.

L'ensemble de ces axes forme l'espace expérimental, dans lequel chaque point correspond à une combinaison particulière des facteurs, donc à une expérience donnée **[1]**.

3.3.2.3 Domaine d'étude

Le domaine d'étude correspond à la région de l'espace expérimental choisie pour effectuer les essais.

Chaque point de ce domaine représente une expérience bien définie, caractérisée par des niveaux précis des facteurs **[1].**

3.3.2.4 Surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une valeur de la réponse. L'ensemble de ces valeurs forme une surface appelée surface de réponse.

En pratique, il est impossible de tester toutes les combinaisons. Un modèle mathématique est donc utilisé pour estimer les réponses non mesurées et représenter le comportement global du système. Cette approche permet d'optimiser efficacement les conditions expérimentales

3.3.3 Notion de modélisation mathématique

La modélisation mathématique consiste à établir une relation entre la réponse et les facteurs à l'aide d'un modèle analytique.

Ce modèle est généralement basé sur un développement de Taylor–MacLaurin et s'écrit sous forme d'un polynôme de degré variable :

$$\mathbf{Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \cdots} \qquad \mathbf{(2)}$$

Où :

- **y** est la réponse,
- x_i sont les facteurs,
- a_0, a_i, a_{ij}, sont les coefficients du modèle.

Ce type de modèle permet de prédire la réponse dans tout le domaine d'étude sans réaliser toutes les expériences **[1].**

3.3.4 Méthodologie des surfaces de réponse

La **Méthodologie des surfaces de réponse (MSR)** est une méthode statistique utilisée pour modéliser et optimiser les procédés.

Elle repose sur l'utilisation de modèles polynomiaux du second degré afin de décrire la variation de la réponse en fonction des facteurs. Cette méthode est particulièrement adaptée lorsque la réponse présente une courbure

Elle permet :

- D'analyser les interactions entre facteurs
- De visualiser la réponse sous forme de surface

- D'optimiser les conditions expérimentales

3.3.4.1 Les plans de Box-Behnken

Les **Plan de Box-Behnken** sont des plans d'expériences utilisés dans la méthodologie des surfaces de réponse pour construire des modèles quadratiques.

Ils se caractérisent par :

- Trois niveaux pour chaque facteur : −1, 0, +1
- Une disposition des points au centre des arêtes et des faces du domaine expérimental
- L'absence de points aux extrémités du domaine

Ces plans permettent d'estimer efficacement les effets de premier et de second ordre tout en réduisant le nombre d'expériences

De plus, ils présentent l'avantage de ne pas inclure des combinaisons extrêmes de facteurs, ce qui les rend particulièrement adaptés aux procédés sensibles ou limités par des contraintes de sécurité

Un plan de Box-Behnken nécessite au minimum trois facteurs et repose sur une organisation géométrique des essais dans un espace multidimensionnel **[1].**

3.3.4.2 Propriétés des plans de Box-Behnken :

Les plans de Box-Behnken présentent les propriétés suivantes **[2].**

- Ils possèdent la propriété de séquentialité ;

- Ils peuvent respecter le critère de presque orthogonalité, si on met 4 points au centre pour le plan à 3 facteurs et 12 points au centre pour le plan à 4 facteurs ;

- Les plans du Box-Behnken pour 4 et 7 facteurs sont iso-variants et les autres sont presque iso-variants ;

- Les plans d'expériences de Box-Behnken sauf pour m = 3 et m = 11 peuvent être partitionnés en blocs orthogonaux.

- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales ;

3.4 Références

[1]. Djebbari, N., Extraction par point de trouble de polluants organique-inorganique par des liquides ioniques : études comparatives, 2024, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen : Tlemcen, Algérie.

[2]. DEHAOUI, A. and K. DIFI, Application de la méthodologie des surfaces de réponse dans l'extraction du lanthane par membrane liquide émulsionnée, 2022, Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen : Tlemcen, Algérie.

IV. Partie expérimentale

4.1 Introduction

La présentation du matériel utilisé ainsi que la description de l'ensemble des manipulations effectuées au cours de ce travail sont exposées dans ce présent chapitre. Celui-ci est consacré à l'étude du procédé d'extraction par point de trouble appliqué au colorant organique **Bleu de Méthylène (BM)**.

Plusieurs expériences ont été réalisées afin d'identifier les paramètres influençant l'efficacité de ce procédé. Il s'agit notamment d'étudier les effets des facteurs suivants :

- La concentration en tensioactif anionique (SDS)
- La quantité de tensioactif non ionique (Triton X-114)
- La force ionique (NaCl)
- Le pH du milieu
- La température
- Le temps d'extraction

L'optimisation de ces paramètres a été réalisée à l'aide d'un plan d'expériences de type Box-Behnken.

4.2 Réactifs et appareillages utilisés

4.2.1 Réactifs utilisés

Au cours de cette étude expérimentale, les réactifs utilisés sont présentés dans le tableau 5.1.

Tableau 4.1 **:** *Caractéristiques des réactifs utilisés*

Produits	**Formule chimique**	**Fournisseur**
Triton X-114	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)n$	Sigma-Aldrich
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	Prolabo
Bleu de Méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich

4.2.2 Appareillages utilisés

1. Les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique.
2. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre.
3. L'agitation des solutions a été assurée par un agitateur de type vortex.

4. Un spectrophotomètre UV-Visible a été utilisé pour le dosage du Bleu de Méthylène à $\lambda = 663$ nm.
5. L'étude du point de trouble a été réalisée à l'aide d'un bain thermostaté.
6. Une centrifugeuse a été utilisée pour la séparation des phases.

4.3 Présentation de Sodium dodecyl sulfate (SDS)

Le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou le laurylsulfate de sodium (SLS), parfois écrit laurylsulfate de sodium, est un composé organique de formule CH3(CH2)11OSO3Na. Il s'agit d'un tensioactif anionique utilisé dans de nombreux produits de nettoyage et d'hygiène.

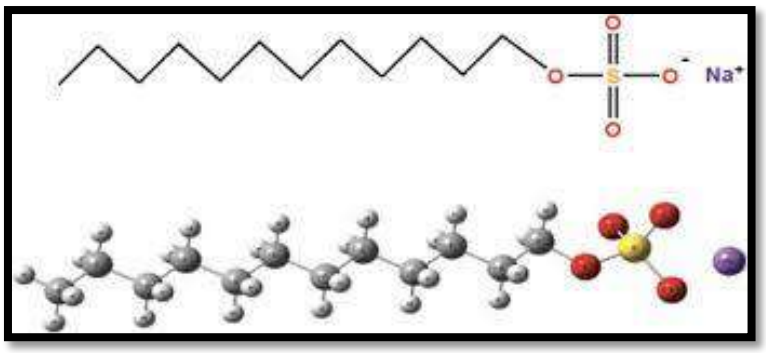


Figure 4.1 : *Le dodécylsulfate de sodium (SDS)*

4.4 Préparation des solutions

4.4.1 Préparation de la solution de Bleu de Méthylène

Une solution aqueuse de Bleu de Méthylène de concentration 10 $mg \cdot L^{-1}$ a été préparée en dissolvant 0,0025 g de colorant dans une fiole jaugée de 250 mL, puis en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

4.4.2 Préparation des solutions de SDS

Les solutions de SDS ont été préparées à différentes concentrations. Les solutions ont été obtenues par dissolution directe du SDS dans la solution de Bleu de Méthylène, suivie d'une homogénéisation.

4.4.3 Préparation des solutions de NaCl

Le NaCl a été ajouté afin d'ajuster la force ionique du milieu et d'améliorer la séparation de phase lors du point de trouble.

4.5 Dosage par spectrophotométrie UV-Visible

Le dosage du Bleu de Méthylène est basé sur la mesure de l'absorbance à 663 nm. L'absorbance A est définie par la relation :

$$A=\log I/I_0 \qquad (4.1)$$

La loi de Beer-Lambert s'exprime comme suit :

$$A=\varepsilon \cdot l \cdot C \qquad (4.2)$$

Où :

- A est l'absorbance,
- ε le coefficient d'extinction molaire,
- l l'épaisseur de la cuve,
- C la concentration.

4.6 Étude du point de trouble

L'étude du point de trouble consiste à déterminer la température à laquelle le système micellaire devient instable et se sépare en deux phases distinctes.

Les expériences ont été réalisées dans des tubes contenant des solutions de Triton X-114 en présence de SDS et de NaCl. Les échantillons ont été placés dans un bain thermostaté, avec une élévation progressive de la température jusqu'à apparition de la turbidité.

4.7 Extraction par point de trouble du Bleu de Méthylène

L'extraction du Bleu de Méthylène a été réalisée dans des tubes gradués de 10ml contenant :

- Le tensioactif non ionique Triton X-114
- Le tensioactif anionique SDS
- Le sel (NaCl)
- La solution de BM

Les solutions ont été agitées, puis chauffées jusqu'à atteindre le point de trouble. Après séparation des phases, la phase aqueuse a été analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

Le rendement d'extraction est calculé par :

$$R\ (\%) = (A_i - A_f) \times 100 / Ai \qquad (4.3)$$

4.8 Détermination des conditions optimales de l'extraction

4.8.1 Effet de la concentration en SDS

L'influence de la concentration en SDS a été étudiée dans une large gamme. Une augmentation du rendement d'extraction est observée jusqu'à une concentration optimale de l'ordre de 8×10^{-3} mol·L^{-1}.

4.8.2 Effet du Triton X-114

Le volume du Triton X-114 a été varié afin de déterminer sa valeur optimale. Les résultats montrent qu'un volume de 7% (v/v) permet d'obtenir le rendement maximal.

4.8.3 Effet du pH

Le pH initial a été ajusté à l'aide de solutions de HNO_3 et de NaOH. Le rendement maximal est observé pour un pH voisin de 8.

4.8.4 Effet de la température

La température joue un rôle déterminant dans la séparation de phase. Une plage optimale comprise entre 55 et 60 °C a été mise en évidence.

4.9 Modélisation par le plan de Box-Behnken

La modélisation du procédé d'extraction du Bleu de Méthylène a été réalisée à l'aide d'un plan d'expériences de type Box-Behnken à trois facteurs :

- La concentration en SDS
- Le volume de Triton X-114
- Le pH

Chaque facteur a été étudié à trois niveaux (-1, 0, +1). Le rendement d'extraction a été choisi comme réponse.

Les résultats expérimentaux ont permis d'établir un modèle mathématique décrivant l'influence des paramètres étudiés et leurs interactions, conduisant à l'optimisation des conditions opératoires.

V. Résultats et discussion

5.1 L'extraction par coacervat de colorant bleu de méthylène en présence d'un sufactant non ioniques Triton x-114 et un agent extractant (SDS).

Nous présenterons dans cette partie les différents résultats expérimentaux obtenus lors d'une étude de l'extraction par coacervat de bleu de méthylène en présence d'un extractant le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le TX-114. Nous allons déterminer les meilleures conditions d'extraction telles, la concentration en surfactant, la concentration de l'extractant, le pH du milieu.

5.2 Droite d'étalonnage

Afin de déterminer une concentration 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, à des concentrations connues allant de 0 à 50 mg/l.

Tableau 5.1 **:** *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

La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcule de régression nous donne la droite optimale d'équation : Y = 0,057 X.

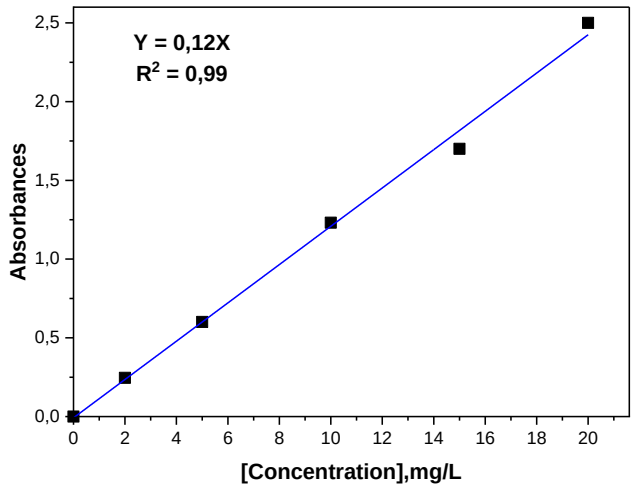


Figure 5.1: *la courbe d'étalonnage*

Cette droite nous permet de choisir une concentration du colorant 10 mg/l qu'on utilisera durant toute cette étude.

5.3 Effet de la quantité du tensioactif non ionique Tx-114

Le point de trouble a été étudié en variant le taux de triton utilisé de 1 à 10 % v/v) dans un volume total aqueuxde 10 mL, les autres paramètres constants à savoir [Bm] = 10mg/L, [SDS]= 5.10^{-3}M. Les résultats obtenus sont illustrésdans la Figure : 5.2

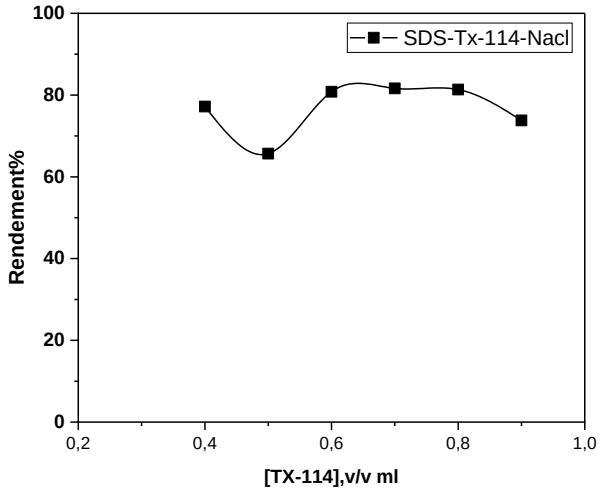


Figure 5.2 : *Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction deBm, [SDS]=5.10^{-3}M, [Bm] = 10mg/L.*

Le résultat sur la Figure 5.2 montre l'effet de la concentration en TX-114 sur le rendement d'extraction de Bleu de méthylène dans le système SDS–TX-114–NaCl.

On observe que :

À faible concentration de TX-114 (≈ 0,4 ml, 4%), le rendement est relativement élevé, autour de 77 %. Une diminution du rendement apparaît vers 0,5ml, 5% v/v, où il atteint environ 66 %. Ensuite, l'augmentation de la concentration en TX-114 améliore nettement le rendement, qui atteint un maximum d'environ 81–82 % entre 0,6 et 0,8 ml. Au-delà de 0,8 ml, une légère baisse du rendement est observée, atteignant environ 74 % à 0,9 ml. Cette valeur (0.8ml) nous a permet d'éliminer la moitié de (Bm)

5.4 Effet de la concentration en extractant SDS

La concentration de l'agent extractant constitue un paramètre important à considérer lors d'une opération d'extraction d'un colorant par la méthode du point

de trouble. L'effet du SDS sur l'efficacité de l'extraction du bleu de méthylène en présence de TX-114 a été étudié en faisant varier sa concentration de 10^{-4} à 10^{-2} M, tout en maintenant constante la concentration du surfactant TX-114 à 8 % ainsi que celle du bleu de méthylène à 10 mg/L.

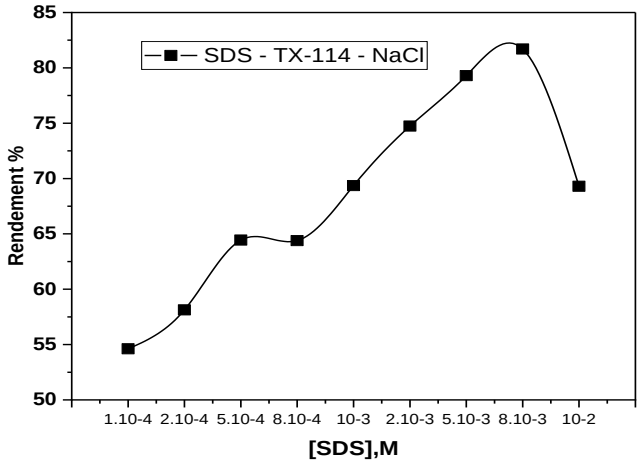


Figure 5.3 : *Effet de la concentration de SDS sur le rendement d'extraction de Bm.*

La **Figure 5.3** montre clairement que le rendement d'extraction augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur optimale de 82 % pour une concentration en SDS égale à 8×10^{-3} M. Par conséquent, cette concentration a été retenue et maintenue constante pour la suite du travail.

5.5 Variation du pH

L'effet du pH sur l'efficacité de l'extraction a été étudié en faisant varier le pH du milieu de 4 à 9. Dans ce cadre, une série d'expériences d'extraction du bleu de méthylène (Bm) a été réalisée à l'aide de notre agent extractant en présence du TX-114. L'évolution du rendement d'extraction du **Bm** a ensuite été suivie en fonction des variations du pH de la phase aqueuse. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5.4.

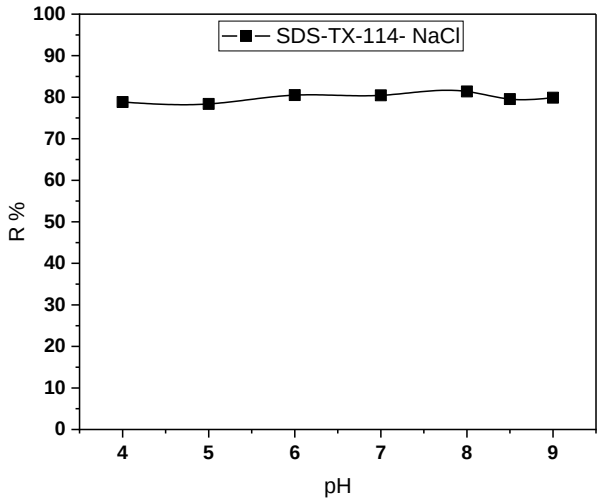


Figure 5.4 : *Variation de rendement d'extraction en fonction du pH. [Triton X-114] = 8 %, [SDS]= 8.10^{-3}M.*

La Figure 5.4 représente l'évolution de rendement de l'extraction en fonction du pH pour le système **SDS-TX-114-NaCl**. Le pH n'a pas d'influence significative sur le pourcentage d'extraction dans ce système. La valeur maximale d'extraction est observée vers : pH ≈ 8 avec environ 81%. Les valeurs minimales sont proches de pH = 4 et 5 avec environ 78%. La stabilité du pourcentage d'extraction lorsque le pH varie indique que le système d'extraction **SDS-TX-114-NaCl** reste relativement stable dans cette gamme de pH ; les variations de charge ou d'interactions chimiques dues au pH ont un effet faible sur le phénomène d'extraction.

5.6 Optimisation des paramètres de l'extraction de Bleu de méthylène par point de trouble utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'adsorption du colorant par le procédé d'extraction au point de trouble est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'extraction. Les paramètres étudiés sont : la concentration de surfactant, de l'extractant SDS, et le pH. Les domaines étudiés sont reportés dans le **Tableau 5.2**

Tableau 5.2 **:** *Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation*

Facteur	noms	Unités	**Valeur minimum (-1)**	**Valeur maximum (+1)**	**Valeur moyenne (0)**
A	[TX-114]	%	4,00	7,00	10,00
B	[SDS]	mol/l	0,0005	0,0043	0,0080
C	pH	pH	4,00	6,00	8,00

Le logiciel Statgraphics a été utilisé pour effectuer l'analyse statistique des données. La matrice de Box-Behnken a permis d'optimiser le nombre d'expériences afin d'examiner l'interaction entre les principaux paramètres opérationnels et leur impact sur le processus d'extraction du colorant.

Tableau 5.3 : *Matrice de Box-Behnken de l'extraction du colorant*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1
Run	A:[TX-114]	B:[SDS]	C:pH	R1
	%	mol/l	pH	%
1	7	0,008	4	78,83
2	7	0,00425	6	72,2
3	10	0,00425	8	77,14
4	7	0,0005	8	40
5	7	0,00425	6	69,48
6	4	0,00425	4	71,83
7	10	0,00425	4	72,98
8	4	0,008	6	53
9	7	0,0005	4	48,85
10	4	0,0005	6	21,05
11	4	0,00425	8	62,25
12	10	0,0005	6	25,34
13	10	0,008	6	72,15
14	7	0,008	8	81,39
15	7	0,00425	6	70,07
16	7	0,00425	6	70,65
17	7	0,00425	6	70,84

Tableau 5.4 : *Analyse de la variance (ANOVA)*

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	5326,70	9	591,86	231,32	< 0.0001	significant
A-[TX-114]	194,83	1	194,83	76,15	< 0.0001	
B-[SDS]	2817,38	1	2817,38	1101,15	< 0.0001	
C-pH	17,14	1	17,14	6,70	0,0360	
AB	55,20	1	55,20	21,58	0,0024	
AC	47,20	1	47,20	18,45	0,0036	
BC	32,55	1	32,55	12,72	0,0091	
A^2	379,22	1	379,22	148,22	< 0.0001	
B^2	1405,87	1	1405,87	549,47	< 0.0001	
C^2	412,03	1	412,03	161,04	< 0.0001	
Residual	17,91	7	2,56			
Lack of Fit	13,77	3	4,59	4,43	0,0923	not significant
Pure Error	4,14	4	1,04			
Cor Total	5344,61	16				

5.7 La somme des carrés est de type III - partielle.

La valeur F du modèle (231,32) indique que le modèle est significatif. La probabilité qu'une valeur F aussi élevée soit due au bruit est de seulement 0,01 %.

Les valeurs p inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, A, B, C, AB, AC, BC, A^2, B^2 et C^2 sont des termes significatifs. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Si le modèle comporte de nombreux termes non significatifs (sans compter ceux nécessaires au maintien de la hiérarchie), une réduction pourrait l'améliorer.

La valeur F du test d'adéquation (4,43) indique qu'il y a 9,23 % de chances qu'une valeur F aussi élevée soit due au bruit. Une adéquation est problématique : le modèle doit être adéquat. Cette probabilité relativement faible (< 10 %) est préoccupante.

Tableau 5.5 : *Statistiques de forme*

Std. Dev.	1,60	R^2	0,9966
Mean	62,24	Adjusted R^2	0,9923
C.V. %	2,57	Predicted R^2	0,9576
		Adeq Precision	48,5195

La valeur du (R2) prédit (0,9576) est en bon accord avec celle du (R2) ajusté (0,9923), puisque l'écart entre les deux est inférieur à 0,2. Cela confirme la bonne capacité prédictive du modèle ainsi que sa fiabilité statistique.Le paramètre **Adeq Precision** mesure le rapport signal/bruit. Une valeur supérieure à 4 est généralement considérée comme souhaitable. Dans cette étude, la valeur obtenue de 48,519 indique un signal très élevé et une excellente qualité du modèle. Par conséquent, ce modèle peut être utilisé de manière fiable pour explorer et optimiser l'espace expérimental. L'ensemble des paramètres statistiques montre que le modèle développé est fiable, précis et possède une excellente capacité de prédiction.

Tableau 5.6 : *Coefficients en fonction des facteurs codés*

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	70,65	1	0,7153	68,96	72,34	
A-[TX-114]	4,94	1	0,5655	3,60	6,27	1,0000
B-[SDS]	18,77	1	0,5655	17,43	20,10	1,0000
C-pH	-1,46	1	0,5655	-2,80	-0,1265	1,0000
AB	3,71	1	0,7998	1,82	5,61	1,0000
AC	3,44	1	0,7998	1,54	5,33	1,0000
BC	2,85	1	0,7998	0,9613	4,74	1,0000
A^2	-9,49	1	0,7795	-11,33	-7,65	1,01
B^2	-18,27	1	0,7795	-20,12	-16,43	1,01
C^2	9,89	1	0,7795	8,05	11,74	1,01

Le tableau suivant présente les coefficients du modèle ainsi que les paramètres statistiques associés pour chaque facteur étudié.

Les facteurs **[TX-114]** et **[SDS]** présentent des coefficients positifs de **4,94** et **18,77**, respectivement, indiquant qu'une augmentation de leurs concentrations favorise l'amélioration de la réponse étudiée. Toutefois, l'effet du SDS apparaît plus marqué que celui du TX-114, ce qui suggère que le SDS exerce une influence plus importante sur les performances du système. Les résultats montrent que les facteurs

étudiés, ainsi que leurs interactions et effets quadratiques, influencent significativement la réponse du système. Le modèle obtenu est statistiquement fiable et adapté à l'optimisation des conditions expérimentales.

5.8 Diagnostic et précision du modèle

La Figure 5.5 présente le graphique des valeurs expérimentales (observées) en fonction des valeurs prédites.

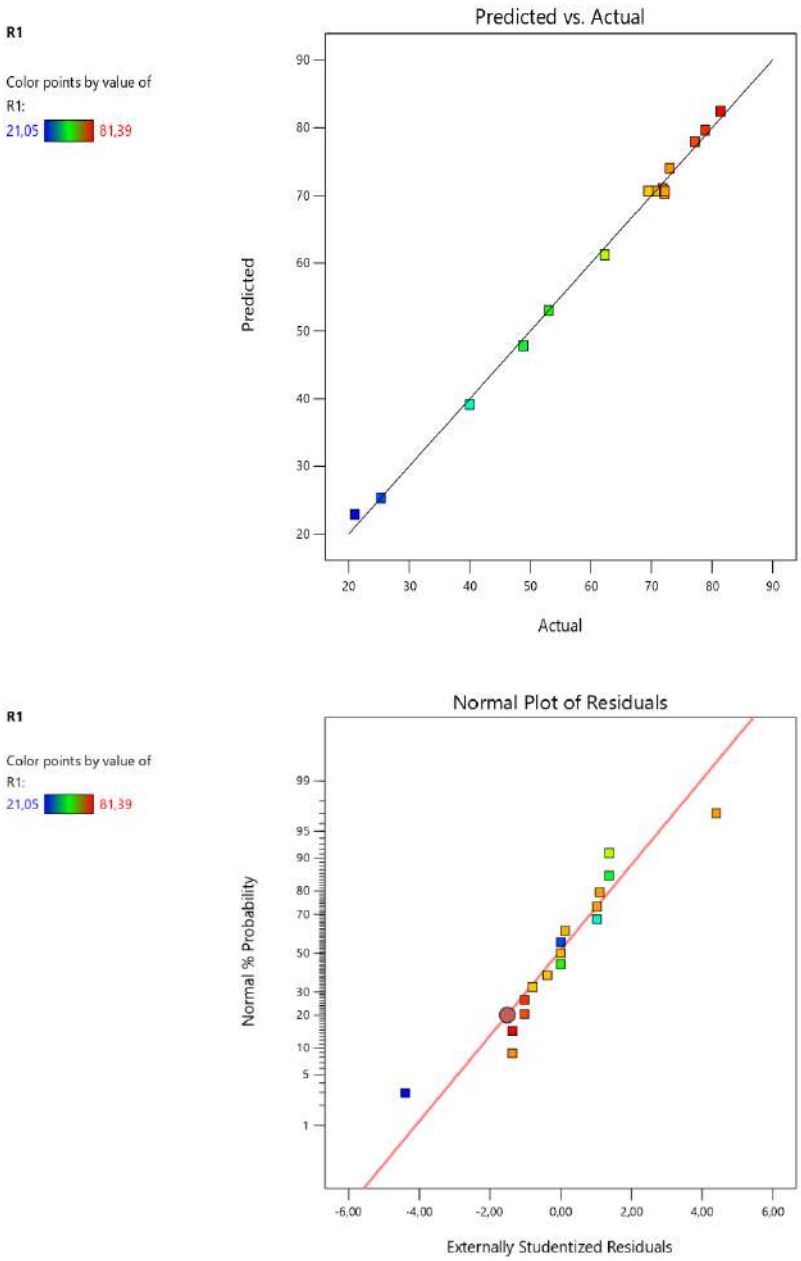
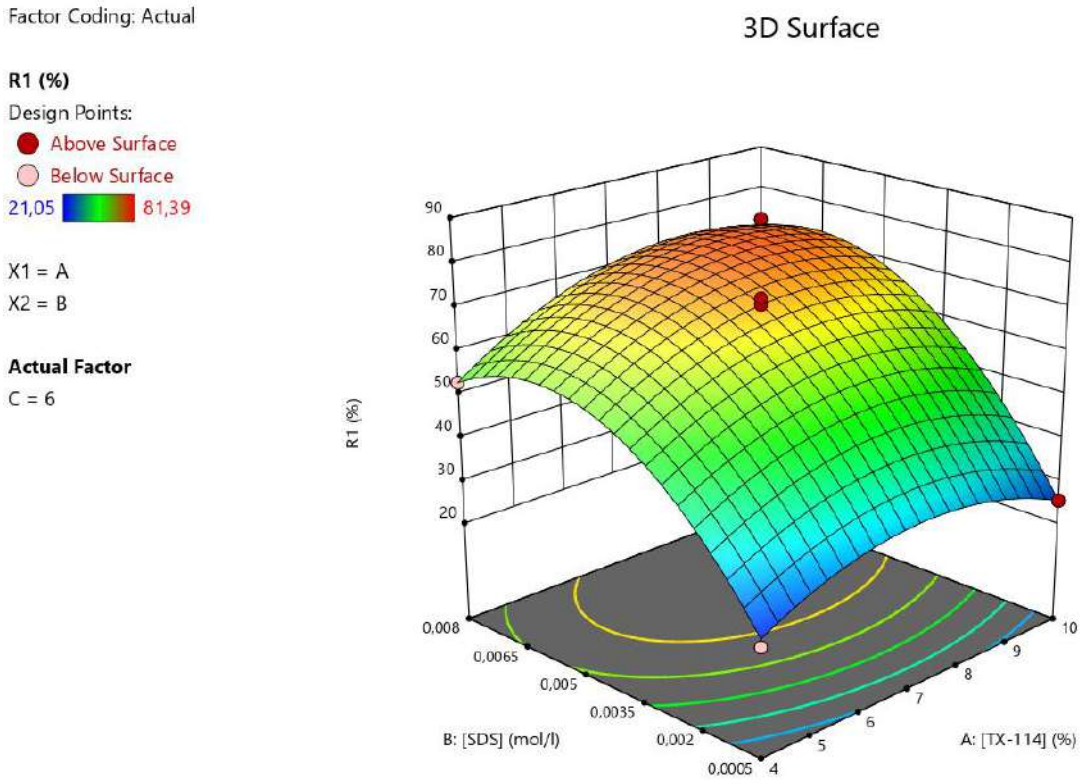


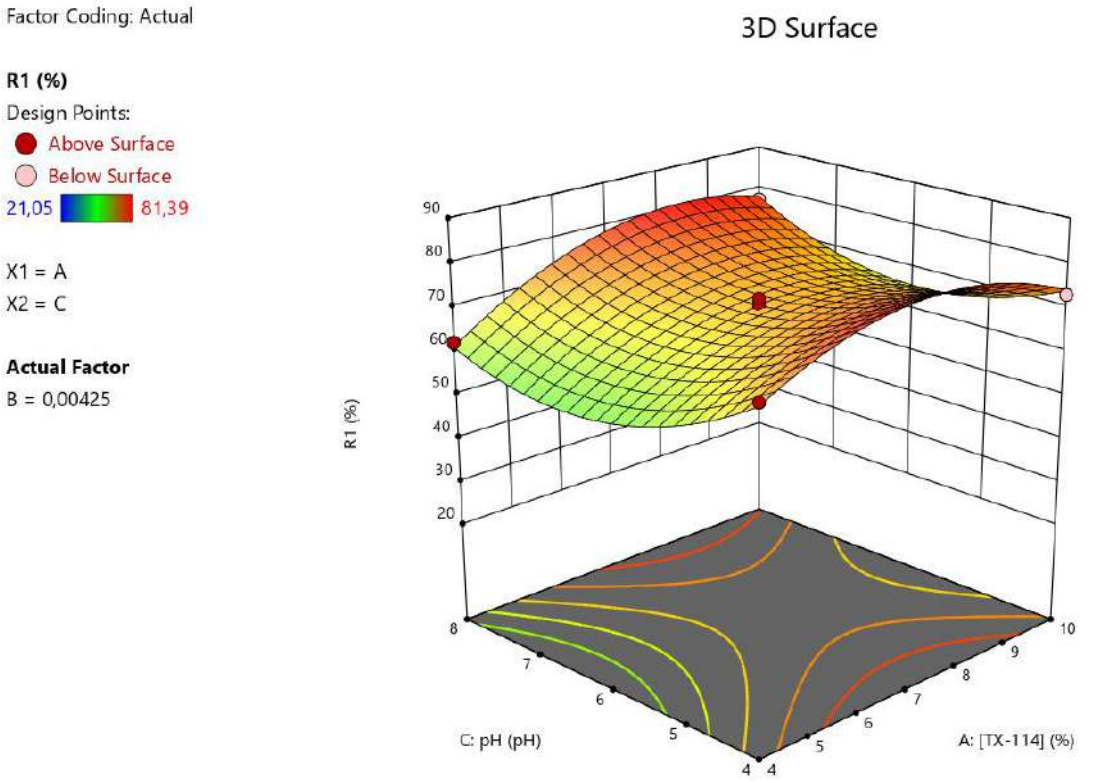
Figure 5.5 : *Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales :* ***(a)*** *Comparaison du pourcentage d'élimination prédit et observé de Bm* ***(b)*** *Graphique de probabilité normale en % des résidus d'extraction de pourcentage de Bm.*

Les points sont très proches de la diagonale de référence. Cela indique qu'une forte concordance entre valeurs prédites et observées, une bonne précision du modèle et probablement un coefficient R^2 élevé (0,9966). Le graphique de probabilité normale des résidus (Figure 5.5 b) montre que les erreurs suivent approximativement une distribution normale. De plus, la différence minimale de 0.0043 entre le R^2 et le R^2 ajusté (tableau 5.5) démontre que tous les termes inclus dans le modèle sont pertinents et contribuent de manière significative à expliquer la réponse.

5.9 Analyse de surface de réponse

Pour mieux comprendre les effets des variables indépendantes et de leurs interactions mutuelles sur la réponse, des graphiques de surface de réponse tridimensionnels (3D) ont été construits sur la base du modèle prédictif quadratique pour représenter le rendement d'extraction de Bm, comme présenté dans la Figure. 5.6.





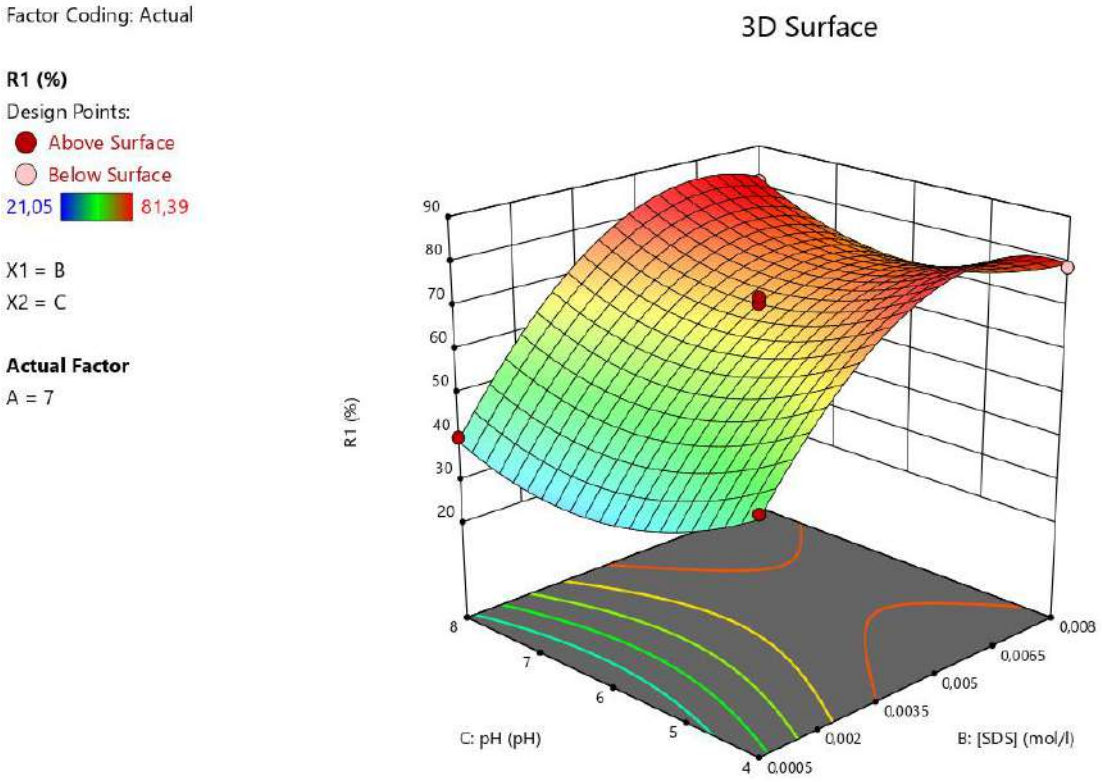


Figure 5.6: *Graphiques de réponse de surface 3D du pourcentage d'élimination de bleu de méthylène en fonction de (a) [S] et [E], (b) [S] et pH, (c) [E] et pH.*

Ces trois graphes représentent les **surfaces de réponse (Response Surface Methodology, RSM)** de l'efficacité de récupération **R1 (%)** en fonction des trois facteurs étudiés :

- **A : concentration en TX-114 (%)**
- **B : concentration en SDS (mol/L)**
- **C : pH**

Ils permettent de visualiser l'effet individuel et combiné de deux facteurs sur la réponse, tandis que le troisième est maintenu constant.

Figure 5.6*.a.** montre que la surface présente une forme parabolique, indiquant un effet quadratique des deux facteurs. Lorsque la concentration de **TX-114 augmente de 4 à environ 7–8 %**, le rendement R1 augmente progressivement pour atteindre un maximum. Au-delà de cette valeur, une augmentation supplémentaire de TX-114 entraîne une diminution du rendement. De même, l'augmentation de la concentration en **SDS** améliore le rendement jusqu'à une concentration intermédiaire (≈ 0,005 – 0,006 mol/L), puis le rendement diminue légèrement. Le rendement maximal est obtenu pour des concentrations intermédiaires de TX-114 et de SDS, tandis que des concentrations trop faibles ou trop élevées diminuent l'efficacité d'extraction. ***Figure 5.6.b. montre clairement que l'augmentation de **TX-114** améliore globalement le rendement jusqu'à une valeur optimale proche de **7–8 %** ; le **pH** exerce également une influence importante sur la réponse. Le rendement est relativement faible aux faibles valeurs de pH, augmente progressivement vers des valeurs intermédiaires puis se stabilise. ***Figure 5.6*.c**. Indique que la concentration en **SDS** est le facteur qui influence le plus fortement la réponse ; lorsque la concentration en SDS augmente, le rendement augmente rapidement jusqu'à une valeur optimale située autour de **0,005 – 0,006 mol/L** ; au-delà, l'amélioration devient faible, voire une légère diminution apparaît. Le pH influence également le rendement, mais son effet est moins important que celui du SDS.

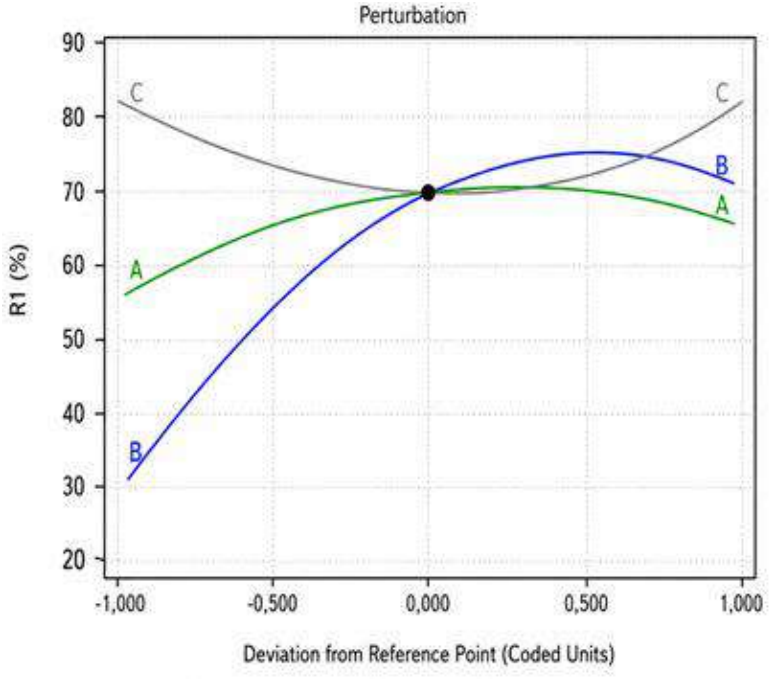


***Figure 5.7** : La perturbation pour le pourcentage d'élimination de Bm.*

La Figure 5.7 présente le diagramme de perturbation (Perturbation Plot), un outil essentiel dans les études d'optimisation basées sur la méthodologie des surfaces de réponse (RSM). Ce diagramme permet d'évaluer et de comparer l'influence de chaque facteur expérimental sur la réponse étudiée (R1) autour du point central du domaine expérimental, tout en maintenant les autres facteurs constants. Ainsi, il met en évidence les variables ayant l'effet le plus significatif sur la réponse du système et facilite l'identification des conditions optimales du procédé. La concentration d'extractant (facteur B) à l'effet le plus marqué sur l'extraction de l'europium, suivie de la concentration de surfactant (facteur A), tandis que pH de la solution (facteur C) a une influence moindre dans les conditions étudiées. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'analyse de variance (ANOVA), confirmant la signification statistique des variables ainsi que leur importance relative dans le contrôle et l'optimisation du rendement d'extraction.

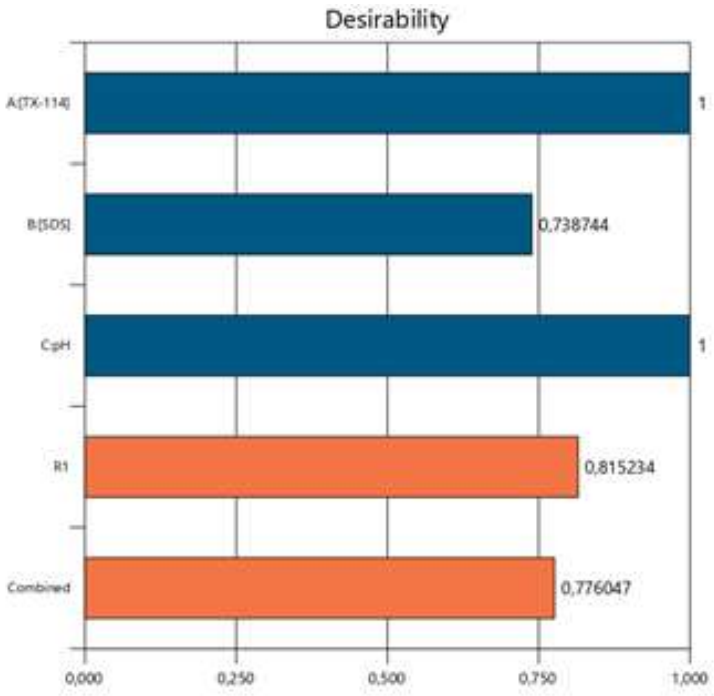


Figure 5.8: *Diagramme de Pareto montrant l'effet standardisé des variables indépendantes et de leurs interactions sur le pourcentage d'élimination de Bm.*

La Figure 5.8 représente la fonction de désirabilité (Desirability Function), utilisée dans la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) pour déterminer les conditions optimales du procédé en maximisant simultanément les variables étudiées et la réponse expérimentale.

Les résultats montrent que les facteurs **A ([TX-114])** et **C (pH)** présentent une désirabilité égale à **1**, indiquant que leurs niveaux choisis correspondent parfaitement aux conditions optimales du système. En revanche, le facteur **B ([SDS])** possède une désirabilité de **0,7387**, ce qui suggère que son niveau est acceptable mais reste moins optimal comparativement aux autres facteurs. Concernant la réponse expérimentale **R1**, la désirabilité obtenue est de **0,8152**, traduisant une bonne optimisation du rendement d'extraction. La désirabilité globale combinée (Combined desirability) est de **0,7760**, valeur relativement élevée et proche de 1, ce qui confirme que les conditions expérimentales sélectionnées permettent d'obtenir une performance satisfaisante et un compromis optimal entre les différents paramètres étudiés.

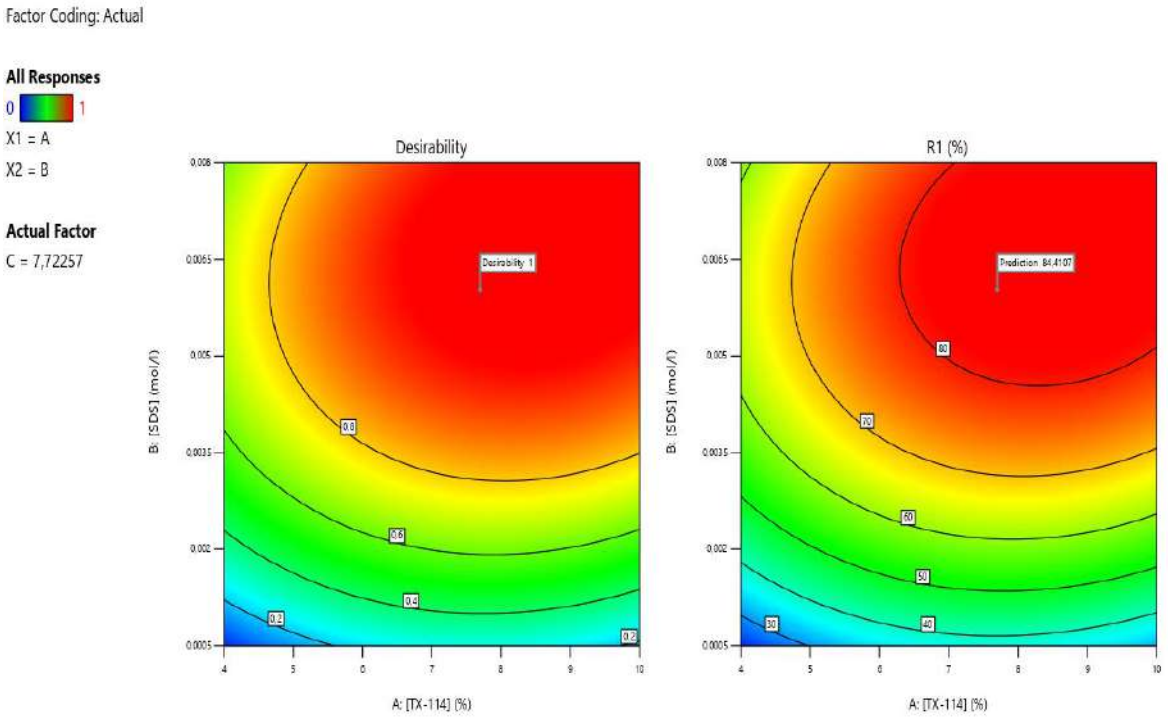


Figure 5.9 *: Analyse des surfaces de réponse et optimisation de la désirabilité de R1 (%) en fonction des concentrations de TX-114 et SDS au facteurs C* ***[PH]****= 7.72*

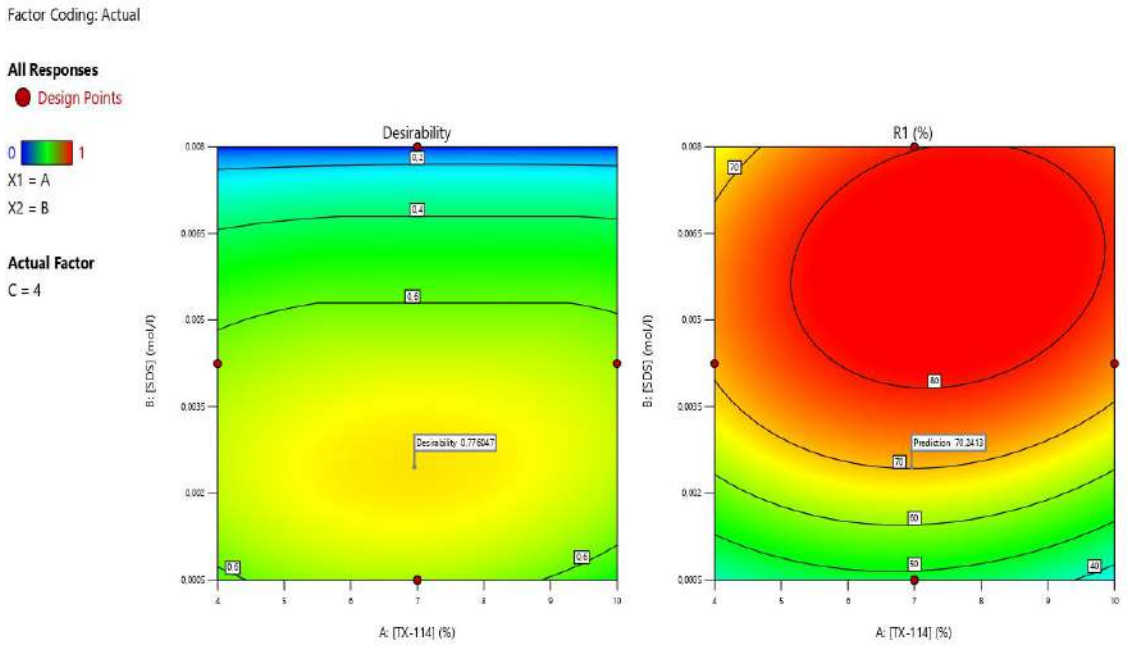


Figure 5.10 *: Analyse des surfaces de réponse et optimisation de la désirabilité de R1 (%) en fonction des concentrations de TX-114 et SDS au facteurs C* ***[PH]****= 4*

L’interprétation des figures 5.9 et 5.10 montre que le pH exerce une influence majeure sur l’interaction entre les facteurs A (TX-114) et B (SDS) ainsi que sur le rendement d’extraction. En effet, un pH élevé (7,72) permet d’obtenir un rendement nettement supérieur (84,41 %) par rapport à un pH de 4 (70,24 %). De plus, à pH élevé, l’augmentation de la concentration en SDS améliore le rendement, tandis qu’à pH faible, un excès de SDS devient défavorable. Ces résultats indiquent que les conditions optimales pour maximiser le rendement correspondent à un pH de 7,72, une concentration en TX-114 de 8 % et une concentration en SDS de 0,006 mol/L.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'extraction du **Bleu de Méthylène** par la méthode du **point de trouble**, en utilisant le **Triton X-114** comme tensioactif non ionique et le **SDS (dodécylsulfate de sodium)** comme agent extractant. L'objectif principal était d'évaluer l'efficacité de ce procédé pour le traitement des solutions aqueuses contaminées par ce colorant, tout en recherchant les conditions opératoires optimales.

La **recherche bibliographique** a permis de mettre en évidence l'intérêt des **tensioactifs** dans les procédés de séparation et de préconcentration, en particulier le rôle du **Triton X-114**, choisi comme tensioactif non ionique pour la formation de la phase micellaire, et du **SDS**, utilisé comme tensioactif anionique favorisant l'extraction du colorant. Elle a également permis de rappeler les principes physico-chimiques de l'extraction au point de trouble, ainsi que les principales propriétés du **Bleu de Méthylène**, ses domaines d'application et les impacts environnementaux liés à sa présence dans les effluents industriels. Cette étude théorique a ainsi constitué une base essentielle pour orienter la démarche expérimentale et interpréter les résultats obtenus.

Les résultats expérimentaux ont montré que le rendement d'extraction dépend fortement de la **concentration en SDS**, de la **teneur en Triton X-114**, du **pH** et de la **température**. Un **rendement d'extraction de l'ordre de 81 à 82 %** a été atteint, traduisant une bonne efficacité du transfert du Bleu de Méthylène vers la phase micellaire.

L'optimisation statistique réalisée à l'aide du **plan d'expériences de Box-Behnken** a permis de modéliser le comportement du système et de confirmer les conditions optimales du procédé. Le modèle obtenu a présenté une **excellente qualité d'ajustement**, avec un **coefficient de détermination R^2 = 0,9966**, indiquant une très bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites. La **désirabilité globale de 0,7760** confirme également la pertinence des conditions optimisées retenues.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que l'extraction au point de trouble constitue une **méthode simple, efficace, économique et respectueuse de l'environnement** pour l'élimination du Bleu de Méthylène à partir des solutions aqueuses. L'association du **Triton X-114** et du **SDS** a permis d'obtenir des rendements satisfaisants tout en limitant l'utilisation de solvants organiques, ce qui confère à cette technique un intérêt réel dans le traitement des effluents colorés. En perspective, il serait intéressant d'étendre cette étude à

d’autres polluants, d’explorer d’autres systèmes tensioactifs, d’appliquer cette méthode à des effluents industriels réels et d’envisager son couplage avec d’autres procédés de traitement afin d’en améliorer davantage les performances.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du **Bleu de Méthylène** par la méthode du **point de trouble**, en utilisant le **Triton X-114** comme tensioactif non ionique et le **SDS** comme agent extractant. L'influence de plusieurs paramètres opératoires sur le rendement d'extraction a été étudiée, notamment la **concentration en SDS**, la **teneur en Triton X-114**, le **pH** et la **température**. Les résultats expérimentaux ont montré que les meilleures performances sont obtenues pour une **concentration en SDS de 8×10^{-3} mol·L^{-1}**, une **teneur en Triton X-114 de 7 % (v/v)**, un **pH voisin de 8** et une **température comprise entre 55 et 60 °C**, permettant d'atteindre un **rendement d'extraction de l'ordre de 81 à 82 %**.

La modélisation statistique réalisée à l'aide du **plan d'expériences de Box-Behnken** a permis d'optimiser les paramètres opératoires et de décrire les interactions entre les facteurs étudiés. Le modèle obtenu a présenté une **excellente qualité d'ajustement**, avec un **coefficient de détermination $R^2 = 0,9966$** et une **désirabilité globale de 0,7760**, confirmant la pertinence des conditions optimales retenues.

Cette étude montre ainsi que l'extraction au point de trouble constitue une méthode **efficace, économique et respectueuse de l'environnement** pour l'élimination du Bleu de Méthylène à partir des solutions aqueuses.

Mots-clés : Extraction au point de trouble ; Bleu de Méthylène ; Triton X-114 ; SDS ; Tensioactifs ; Plans d'expériences ; Box-Behnken.

Abstract

This work focuses on the extraction of **Methylene Blue** by the **cloud point extraction** method, using **Triton X-114** as a nonionic surfactant and **SDS** as the extracting agent. The influence of several operating parameters on the extraction yield was investigated, namely **SDS concentration**, **Triton X-114 content**, **pH**, and **temperature**. The experimental results showed that the best performance was achieved with an **SDS concentration of 8×10^{-3} mol·L^{-1}**, a **Triton X-114 content of 7% (v/v)**, a **pH close to 8**, and a **temperature ranging from 55 to 60 °C**, leading to an **extraction yield of about 81–82%**.

Statistical modeling based on the **Box–Behnken experimental design** was used to optimize the operating parameters and to describe the interactions between the studied factors. The developed model showed an **excellent fit**, with a **coefficient of determination $R^2 = 0.9966$** and a **global desirability of 0.7760**, confirming the relevance of the selected optimal conditions.

This study therefore demonstrates that cloud point extraction is an **efficient, economical, and environmentally friendly method** for the removal of Methylene Blue from aqueous solutions.

Keywords : Cloud point extraction ; Methylene Blue ; Triton X-114 ; SDS ; Surfactants ; Experimental design ; Box–Behnken.

ملخص

تتناول هذه الدراسة استخلاص أزرق الميثيلين باستعمال تقنية الاستخلاص عند نقطة الغيوم، وذلك باستخدام Triton X-114كمادة خافضة للتوتر السطحي غير أيونية و SDSكعامل استخلاص. وقد تم دراسة تأثير عدة عوامل تشغيلية على مردود الاستخلاص، والمتمثلة في تركيزSDS ، ونسبةTriton X-114 ، والرقم الهيدروجيني (pH) ، ودرجة الحرارة .وقد أظهرت النتائج التجريبية أن أفضل مردود للاستخلاص تم الحصول عليه عند تركيز SDS يساوي 8 × 10^{-3} مول/لتر، ونسبة Triton X-114 تساوي 7 % (حجم/حجم)، و pH يقارب 8، ودرجة حرارة تتراوح بين 55 و60 °م، مما سمح بتحقيق مردود استخلاص في حدود 81 إلى 82.%

كما تم اعتماد النمذجة الإحصائية باستخدام مخطط Box–Behnken من أجل تحسين العوامل التشغيلية ودراسة التفاعلات بين المتغيرات المدروسة. وقد أظهر النموذج المتحصل عليه جودة توافق ممتازة، حيث بلغ معامل التحديدR^2 = 0.9966 ، مع قيمة رغبوية كلية تساوي 0.7760، مما يؤكد ملاءمة الظروف المثلى المعتمدة.

وتُبرز هذه الدراسة أن تقنية الاستخلاص عند نقطة الغيوم تُعدّ طريقة فعالة، اقتصادية وصديقة للبيئة لإزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية :الاستخلاص عند نقطة الغيوم؛ أزرق الميثيلين؛Triton X-114 ؛SDS ؛ المواد الخافضة للتوتر السطحي؛ تصميم التجارب؛.Box–Behnken