



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN CHIMIE

Spécialité : *Chimie analytique et environnement*

Par :

M^{elle} SEMMOUD Rahmouna

Sur le thème

Extraction par point de trouble de polluants sous chauffage classique et sous micro-ondes. Optimisation des procédés.

Soutenue publiquement le 20 / 02 / 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Univ. A.B de Tlemcen	Président
Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Univ. A.B de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr HADDOU Boumedienne	Professeur	USTOran	Examineur
Mr MOUFFOK Benali	Professeur	Univ. Sidi Bel Abbès	Examineur
Mr BAHMANI Abdellah	Professeur	USTOran	Examineur
Mr OUKEBDANE Khalil	MCA	Univ. A.B de Tlemcen	Examineur

**Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
BP 119, 13000, Tlemcen - Algérie**

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mes très chers Parents qui m'ont
comblée de leur soutien permanent
durant toutes mes années d'études et
m'ont voué un amour inconditionnel,*

A mon cher frère Mostefa,

*Aux âmes de mes défunts grands-
parents et mes oncles,*

A toute ma famille,

A tous mes enseignants(es),

*A tous mes collègues de ces belles
années d'études,*

A tous mes amis(es),

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de ce manuscrit.

Cette présente thèse a été réalisée au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université de Tlemcen. Au terme de ces années de recherche, je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements :

A Monsieur le Professeur et Directeur du laboratoire de recherche (LTSP), Monsieur **DIDI Mohamed Amine** qui m'a fait l'honneur d'être mon directeur de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'encadrer et pour sa présence, son aide et sa patience. Ses qualités scientifiques et surtout humaines m'auront largement encouragée pendant la réalisation de mon travail. Son inlassable activité, son enthousiasme m'ont fortement encouragée. Je ne saurai trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mr Abderrahim Omar** Professeur à l'Université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à **MrHADDOU Boumediene**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologied'Oran, **Mr MOUFFOK Benali**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, **Mr Bahmani Abdellah**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran, et **MrOUKEBDANE Khalil** maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'ils ont octroyé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse.

Je remercie, tous les enseignants du laboratoire«LTSP» pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée au cours de mon cursus. Je vous dois une grande considération pour leurs franches collaborations et leurs esprits de convivialité présents dans nos relations le long de ces études.

Ma reconnaissance va également à mes collègues du laboratoire pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que j'ai pu trouver auprès d'eux. Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

C'est aussi pour moi une occasion de remercier toutes les personnes avec qui j'ai eul'opportunité de travailler, pour leur bonne humeur et leur sympathie. Que tous les membres de LTSP trouvent ici l'expressionde ma profonde gratitude.

Enfin, un remerciement très chaleureux et très particulier à mes parents, mon frère pour leurs soutiens sans faille, leurs encouragements, leurs disponibilités et leurs amours.

Merci

Sommaire

Introduction générale	1
Partie bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur les colorants	
1. Introduction	3
2. Définition d'un colorant	3
3. Origine des colorants	3
4. Généralités sur les colorants textiles	4
5. Classification des colorants textiles	5
5.1. Classification chimique	5
5.1.1. Les colorants anthraquinoniques	5
5.1.2. Les colorants triphénylméthanes	6
5.1.3. Les colorants xanthènes	6
5.1.4. Les colorants indigoïdes	7
5.1.5. Les colorants phtalocyanines	7
5.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés	8
5.1.7. Les colorants azoïques	8
5.2. Classification tinctoriale	9
5.2.1. Les colorants acides ou anioniques	9
5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	9
5.2.3. Les colorants de cuve	9
5.2.4. Les colorants directs	10
5.2.5. Les colorants développés	10
5.2.6. Les colorants à mordant	11
6. Toxicité et impact des colorants sur l'environnement	11
7. Normes et réglementations	13
8. Procédés de traitement des colorants	13
Références	14
Chapitre II : Extraction par point de trouble	
1. Introduction	17
2. Avantages de l'extraction par point de trouble	17
3. Principe d'extraction par point de trouble	17
4. Mécanisme d'extraction de colorant par point de trouble	18
5. Principaux paramètres d'extraction par point de trouble	20
5.1. Concentration Micellaire Critique CMC	20
5.2. Point de trouble	21
5.3. Solubilisation	22
6. Facteurs influençant le point de trouble	23
6.1. Effet de la structure moléculaire du tensioactif	23
6.2. Effet du tensioactif	24
6.3. Effet des électrolytes	24
6.4. Effet des liquides organiques polaires	25

7. Grandeurs d'extraction par point de trouble	25
7.1. Pourcentage d'extraction (rendement)	25
7.2. Fraction volumique de coacervat	25
7.3. Facteur de concentration et coefficient de partage	26
Références	27

Chapitre III : Aperçu sur les micro-ondes

1. Introduction	30
2. Principe des micro-ondes	30
3. Mécanisme de chauffage par micro-ondes	32
4. Chauffage par micro-ondes	32
5. Types d'activation par micro-ondes	34
6. Avantages de chauffage sous micro-ondes	34
7. Réacteurs micro-ondes	35
7.1. Les réacteurs multimodes	35
7.2. Les réacteurs monomodes	35
8. Applications de la technologie micro-ondes	36
Références	37

Chapitre IV : Généralités sur les tensioactifs

1. Introduction	38
2. Définition d'un tensioactif	38
3. Classification des tensioactifs	38
3.1. Tensioactifs cationiques	39
3.2. Tensioactifs anioniques	39
3.3. Tensioactifs amphotères	40
3.4. Tensioactifs non ioniques	40
4. Propriétés des tensioactifs non ioniques	40
4.1. Adsorption aux interfaces	41
4.2. Phénomène de micellisation	41
4.3. Concentration micellaire critique (CMC)	42
4.4. Rapport hydrophile-lipophile (HLB)	43
4.5. Morphologie des agrégats	44
4.6. Point de trouble	45
4.7. Biodégradabilité	45
5. Applications des tensioactifs non-ioniques	46
6. Exemples de tensioactifs non ioniques	46
7. Triton X-100	47
Références	48

Chapitre V : Généralités sur les liquides ioniques

1. Introduction	50
2. Définition des liquides ioniques	50
3. Structure des liquides ioniques	52
4. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques	53
5. Synthèse des liquides ioniques	54

6. Purification des liquides ioniques	54
7. Propriétés des liquides ioniques	54
8. Liquides ioniques et extraction	56
Références	58
Conclusion bibliographique	61
Partie expérimentale	
1. Introduction	62
2. Appareillages et réactifs utilisés	62
2.1. Appareillages utilisés	62
2.2. Réactifs utilisés	62
3. Modes opératoires	65
3.1. Synthèses des liquides ioniques	65
3.2. Préparation des solutions	66
3.3. Etude du point de trouble	66
3.3.1. Etude du point de trouble du Triton X-100 sous chauffage classique	66
3.3.2. Etude du point de trouble du Triton X-100 sous micro-ondes (Effet de la puissance)	67
4. Extraction par point de trouble de colorants Bemacid	67
4.1. Procédure générale d'extraction par point de trouble de colorants Bemacid sous chauffage classique	67
4.2. Réalisation des extractions de colorants Bemacid correspondantes au plan factoriel	68
4.3. Extraction par point de trouble de colorants Bemacid en présence du Nickel (II)	69
4.4. Extraction par point de trouble de colorants Bemacid sous micro-ondes	69
4.5. Extraction par point de trouble sous chauffage classique du Bemacid rouge par un liquide ionique commercial en absence puis en présence du Ni (II)	70
5. Analyses spectrophotométriques UV-visible	70
Partie résultats et discussions	
1. Introduction	72
2. Analyses UV-visible	72
2.1. Détermination des longueurs d'ondes maximales (λ_{\max}) des trois colorants Bemacid	72
2.2. Courbes d'étalonnage des trois colorants Bemacid	72
2.3. Détermination de λ_{\max} du Nickel (II)	74
3. Etude du point de trouble sous chauffage classique	74
3.1. Effet de la quantité du tensioactif non ionique	75
3.2. Effet de la concentration des liquides ioniques	76
3.3. Effet de la force ionique (Effet de sels)	78
4. Etude de la température de trouble sous micro-ondes (Effet de la puissance)	79

Conclusion	81
5. Extraction par point de trouble des trois colorants Bemacid sous chauffage classique	81
5.1. Méthodologie d'extraction	81
5.2. Aspect mécanistique d'extraction	82
5.3. Méthodologie des plans d'expériences	83
5.3.1. Introduction	83
5.3.2. Facteurs et domaine d'étude	83
5.3.3. Matrice d'expériences / plan d'expérimentation	84
5.3.4. Interprétation des résultats	85
5.3.5. Test de Student et analyse de la variance	90
5.3.6. Lissage des points	96
5.3.7. Réponses de surface	99
5.4. Effets des quatre facteurs sur le rendement d'extraction de colorants	105
5.4.1. Effet du pH	105
5.4.2. Effet du sel Na ₂ SO ₄	105
5.4.3. Effet de la concentration de colorant	106
5.4.4. Effet du Triton X-100	106
6. Extraction par point de trouble des trois colorants Bemacid en présence du Ni (II)	106
6.1. Introduction	106
6.2. Matrice d'expériences / plan d'expérimentation	107
6.3. Interprétation des résultats	108
6.4. Test de Student et analyse de la variance	112
6.5. Lissage des points	117
6.6. Réponses de surface	119
6.7. Effet du Ni (II) sur le comportement des quatre facteurs et le rendement d'extraction	125
7. Extraction par point de trouble des trois colorants Bemacid sous micro-ondes	125
7.1. Introduction	125
7.2. Matrice d'expériences / plan d'expérimentation	125
7.3. Interprétation des résultats	126
7.4. Test de Student et analyse de la variance	131
7.5. Lissage des points	136
7.6. Réponses de surface	138
8. Extraction par point de trouble de Bemacid rouge par le BMIM ⁺ , NTf ₂ ⁻	144
8.1. Effet du Ni (II) sur l'extraction du colorant textile Bemacid rouge	149
Références	150
Conclusion générale	154

Symboles & Abréviations

φ	Phase
% p/p	Pourcentage en poids
a_i	Coefficients du modèle mathématique postulé
B.B	Bemacid Bleu
B.J	Bemacid Jaune
B.R	Bemacid Rouge
BMIM⁺, NTf₂⁻	1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
(C₈H₁₇)₃CH₂N⁺H₂PO₄⁻	Hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium
(C₈H₁₇)₃CH₂N⁺SCN⁻	Thiocyanate trioctylméthyl ammonium
C	Concentration du colorant
C₀	Concentration de la solution mère
cP	Centipoise (unité de la viscosité)
CPE	Extraction par point de trouble (Cloud point extraction)
HLB	Balance hydrophile-lipophile Température de point de trouble
LI	Liquide ionique
LI₁, LI₂	1 ^{er} liquide ionique, 2 ^{ème} liquide ionique
MIM, D2EHP	1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) phosphate
ppm	Partie par million (mg/L)
Rdm	Rendement
Rdm_{prév}	Rendement prévu
Rdm_{obs}	Rendement observé
S	Taux massique du sel (Na ₂ SO ₄)
T	Taux massique du Triton X-100
t_{cp}	Température de point de trouble
TBP⁺, pTS⁻	Tetrabutylphosphonium p-toluenesulfonate
THTDP⁺, Br⁻	Trihexyltetradecylphosphonium bromide
Xi	Niveau attribué au facteur i
Y	Réponse (Rendement)

Liste des figures

N°	Titre	Page
Partie bibliographique		
I.1	Domaines d'absorption des quelques couleurs	4
I.2	Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques	12
I.3	Les dangers des rejets textiles	12
II.1	Principe de l'extraction par point de trouble	18
II.2	Représentation schématique du mécanisme d'extraction	19
II.3	Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères C est supérieure à la CMC	20
II.4	Evolution du comportement de tensioactifs en solution	20
II.5	Diagramme binaire d'un système eau / tensioactif non ionique	21
II.6	Localisation des solubilisés dans la micelle	23
III.1	Spectre électromagnétique	31
III.2	Mécanisme de base de transfert de chaleur et de masse dans l'extraction classique et par micro-ondes des produits naturels	31
III.3	Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires	32
III.4	Transfert de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage par micro-ondes	33
III.5	Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage	33
III.6	Molécules dipolaires qui tendent à s'aligner avec le champ électrique	34
III.7	Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage	34
III.8	Principe d'un réacteur micro-ondes multimode	35
III.9	Représentation d'un réacteur micro-ondes monomode	36
IV.1	Représentation schématique d'une molécule de tensioactif	38
IV.2	Différentes classes des tensioactifs	39
IV.3	Bromure de Cetyltriméthylammonium	39
IV.4	Dodécyl sulfate de sodium	39
IV.5	Bétaïne	40
IV.6	Polyoxyéthylène-4-lauryl éther	40
IV.7	Adsorption des molécules de tensioactifs à l'interface air/eau	41
IV.8	Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif	42
IV.9	Comportement des surfactants en milieu aqueux	42
IV.10	Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration	43
IV.11	Types de micelles	43
IV.12	Classification des surfactants selon leur HLB	44
IV.13	Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif	44

IV.14	Diagramme de phase d'un système eau/tensioactif non ionique	45
IV.15	Quelques exemples de tensioactifs non ioniques	47
IV.16	Structure du polyéthylène glycol tert-octylphényl éther (Triton X-100)	47
V.1	Nombre de publications entre 1997 et 2016 concernant le sujet "ionic liquids in organic synthesis" dans Web of Science	50
V.2	Structures de cations communs et anions d'un liquide ionique	51
V.3	Association d'un cation et d'un anion formant les liquides ioniques de 1 ^{ère} et 2 ^{ème} génération R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ , R, R', R'' des groupements alkyles	51
V.4	Structure d'un cation dialkylimidazolium fonctionnalisé avec une molécule de thiourée pour l'obtention d'un TSIL	52
V.5	Cations des liquides ioniques	52
V.6	Imidazolium	53
V.7	Principales applications des liquides ioniques	57

Partie expérimentale

1	Structures des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu)	64
2	Procédure adaptée pour l'étude de la variation du point de trouble	67
3	Procédure adaptée pour l'étude de l'extraction des colorants Bemacid par point de trouble	68
4	Le four micro-ondes SK-10 Milestone utilisé pour l'étude d'extraction	70
5	Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible «SPECORD 210 plus»	71

Partie résultats et discussions

1	Courbes Absorbance = f(λ) pour les trois colorants testés	72
2	Courbe d'étalonnage des trois Bemacid	73
3	Courbes Absorbance = f(λ) pour Nickel (II)	74
4	Effet du taux de Triton X-100 sur la température du point de trouble en solution aqueuse	75
5	Effet des concentrations du liquides ioniques sur la température de trouble du Triton X-100 à 2 % (p/p)	77
6	Effet du taux de différents sels sur la température du trouble du Triton X-100 à 2% (p/p)	78
7	Diagramme représentant la variation de température en fonction de la puissance	80
8	Les deux liquides ioniques (C ₈ H ₁₇) ₃ N ⁺ CH ₃ SCN ⁻ (LI ₁), (C ₈ H ₁₇) ₃ N ⁺ CH ₃ H ₂ PO ₄ ⁻ (LI ₂)	82
9	Mécanisme d'extraction des solutés (organiques / inorganiques)	82
10	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Rouge par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	86

11	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Jaune par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	87
12	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Bleu par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	87
13	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Rouge par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	92
14	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Jaune par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	93
15	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Bleu par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	93
16	Les rendements observés et prévus d'extraction par point de troubles des trois Bemacid en utilisant les deux liquides ioniques (LI ₁ , LI ₂)	98
17	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	99
18	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	100
19	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	101
20	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	102
21	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	103
22	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	104
23	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Rouge par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	108
24	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Jaune par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	109
25	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Bleu par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	109
26	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Rouge par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	114
27	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Jaune par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	115

28	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Bleu par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	115
29	Les rendements observés et prévus d'extraction par point de troubles des trois Bemacid en utilisant les deux liquides ioniques (LI ₁ , LI ₂)	118
30	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	119
31	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	120
32	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	121
33	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	122
34	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	123
35	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	124
36	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Rouge par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	127
37	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Jaune par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	128
38	Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Bleu par les deux liquides ioniques à base d'ammonium	128
39	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Rouge par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	133
40	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Jaune par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	133
41	Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Bleu par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques	134
42	Les rendements observés et prévus d'extraction par point de troubles des trois Bemacid en utilisant les deux liquides ioniques (LI ₁ , LI ₂)	137
43	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	138
44	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	139
45	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	140

46	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	141
47	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium	142
48	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium	143
49	Le liquide ionique BMIM ⁺ , NTf ₂ ⁻	144
50	Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide	147
51	Surfaces de réponse pour l'extraction de mélange (Bemacid Rouge + Ni(II)) par le 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide	148

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Partie bibliographique		
I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes	5
I.2	Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	11
II.1	Effet de la variation des taux des tensioactifs sur leurs point de trouble	22
IV.1	Principaux secteurs d'application utilisant des émulsions	46
IV.2	Différentes propriétés du Triton X-100	47
V.1	Exemple d'anions des liquides ioniques	53
V.2	Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums	53
V.3	Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante	56
Partie expérimentale		
1	Les différentes caractéristiques représentées sur les étiquettes des produits utilisés	63
2	Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondants au plan factoriel	68
Partie résultats et discussions		
1	Les équations de régression et les coefficients de corrélations des droites d'étalonnage	74
2	Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle	84
3	Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu) avec 100 ppm du liquide ionique	85
4	Estimations des coefficients : Réponse Y : extraction de Bemacid Rouge, Bemacid Jaune, Bemacid Bleu	86
5	Analyse de la variance avec une confiance de 95%	91
6	Equations mathématiques de la modélisation de plan d'expériences	92
7	Vérification du lissage entre les rendements prévus et observés	96
8	Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu) avec 100 ppm du liquide ionique (En présence du Ni (II))	107
9	Estimations des coefficients : Réponse Y : extraction de Bemacid Rouge, Bemacid Jaune, Bemacid Bleu	108
10	Analyse de la variance avec une confiance de 95%	113
11	Equations mathématiques de la modélisation de plan d'expériences	114
12	Vérification du lissage entre les rendements prévus et observés	117

13	Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu) avec 100 ppm du liquide ionique (Sous micro-ondes)	126
14	Estimations des coefficients : Réponse Y : extraction de Bemacid Rouge, Bemacid Jaune, Bemacid Bleu	127
15	Analyse de la variance avec une confiance de 95%	132
16	Equations mathématiques de la modélisation de plan d'expériences	132
17	Vérification du lissage entre les rendements prévus et observés	136
18	Données expérimentales et les rendements d'extraction	145
19	Analyse de la variance avec une confiance de 95%	146

Introduction
générale

Introduction Générale

La pollution environnementale pose un problème d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, est au premier rang, les substances organiques et les métaux lourds, responsables de nuisances très importantes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les verser dans le milieu naturel. Dans cet esprit, diverses techniques classiques de purification sont utilisées.

L'industrie textile est source d'un vrai problème écologique car générant de grandes quantités d'effluents fortement contaminés par les colorants. En raison, de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité, les différents colorants utilisés causent de sérieux casse-têtes. Ceux Bemacid, sont les plus prisés dans cette industrie. Néanmoins, le nombre de cancers notés chez des ouvriers en textile ne cesse d'augmenter.

La dépollution des eaux contaminées par les matières colorantes constituera le cadre général de notre travail. Celui-ci se focalise sur une technique très réputée comme amie de l'environnement, en l'occurrence, l'extraction par point de trouble en utilisant un tensioactif non ionique commercial (Triton X-100). La combinaison d'autres agents extractants avec le tensioactif non ionique sera envisagée pour extraire des substances telles les colorants azoïques cibles de notre investigation.

Pour ce, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus visé afin de préserver l'environnement. C'est dans cet esprit que notre Laboratoire s'est fixé comme objectif de développer une technique de dépollution par extraction simple, performante et amie de la chimie verte.

Ces trois critères forment le socle de la technique d'extraction par point de trouble sujet de notre thèse.

Outre l'introduction générale, ce manuscrit présente trois parties, dont :

- La première partie consacrée aux rappels bibliographiques portant sur :
 - Généralités sur les colorants ;
 - Extraction par point de trouble ;
 - Aperçu sur le micro-ondes ;
 - Généralités sur les tensioactifs ;
 - Généralités sur les liquides ioniques.

On la termine par une conclusion bibliographique.

- La seconde partie réservée pour relater la partie expérimentale dont : les différents produits et équipements utilisés, les techniques adoptées ainsi qu'une description de l'ensemble des expériences réalisées pour mener à bien ce travail,
- L'ensemble des résultats établis seront enfin discutés dans la troisième partie, à la lumière des données analytiques obtenues et de celles de la littérature se rapportant directement à notre travail.
- Une conclusion générale viendra enfin clore ce travail, résumant la quintessence des résultats établis et quelques perspectives nécessaires à réaliser dans le futur proche.

Partie
bibliographique

Chapitre I

Généralités

sur

les colorants

1. Introduction

« *Les hommes sentent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière* »Goethe [1]. Cette citation illustre à quel point l'humanité attache une grande importance à la couleur.

Les colorants sont utilisés pratiquement dans tous les domaines que cela soit en textile et tannerie pour colorer tissus et cuirs, ou bien en agroalimentaire pour colorer gâteaux, bonbons et boissons, ou encore en papeteries, traitement de surface, fabrication d'encre et de peintures... etc, au point où leur industrie constitue aujourd'hui un domaine primordial de la chimie.

L'eau rejetée par l'industrie textile a toujours été considérée comme l'un des principaux rejets mal traités (mélange hétérogène composé d'impuretés provenant de fibres naturelles, de sels et de colorants de faible affinité vis-à-vis les fibres) [2]. On estime que 10 à 20 % de la production mondiale en colorants (particulièrement les azoïques, 65% du marché des colorants industriels) sont acheminés dans ces rejets textiles [3]. Les traitements classiques de ce type de composés reconnus comme étant cancérigènes, sont inopérants [4].

2. Définition d'un colorant

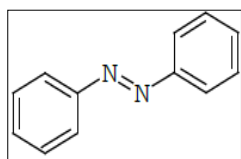
Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support [5] et susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [6]. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [5].

3. Origine des colorants

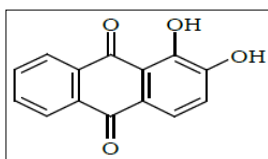
Dès l'aube de l'humanité, les colorants ont conquis la vie quotidienne. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, ils étaient d'origine naturelle [7].

- Egypte ancienne utilisation de colorants naturels avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- 16^{ème} siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale).
- 19^{ème} siècle : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement [8].

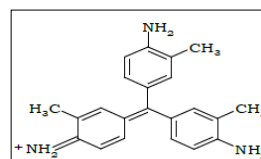
Naissance de l'industrie des colorants de synthèse



Colorants azoïques



Alizarine



Fuchsine (magenta)

Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [9].

4. Généralités sur les colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, cette propriété est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants synthétiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [10].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) (Fig I.1).

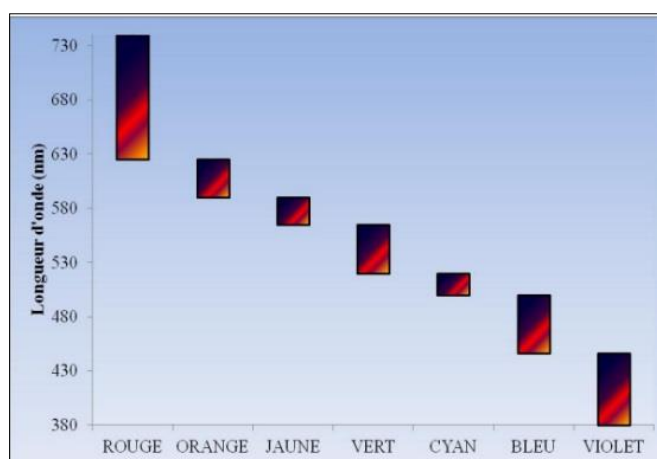


Figure I.1 : Domaines d'absorption des quelques couleurs.

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes

d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [11], plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres parties bibliographiques indiquent que 13 groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [12].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques. La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [4, 13]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1. L'assemblage de groupe chromophore et auxochrome forme le chromogène. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité décroissante dans le tableau I.1 :

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [14].

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

5. Classification des colorants textiles

La classification des colorants la plus utilisée est celle du Collor Index (CI) qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires, selon qu'on se place au point de vue de l'utilisateur ou du fabricant, l'un utilisant l'appellation usuelle basée sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre la structure chimique [15,16].

5.1. Classification chimique

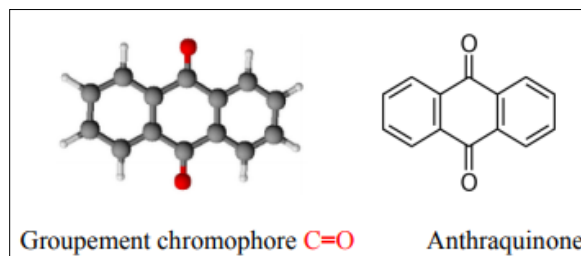
Selon leur structure chimique, elle se repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1)

5.1.1. Les colorants anthraquinoniques

C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques) [17]. Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles [18].

La molécule de base de ce rang est l'anthraquinone qui représente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinone qui est le chromogène [8,19].

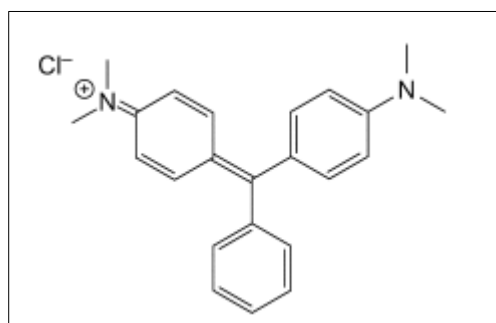
Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'application notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent, en effet, la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [20].



5.1.2. Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane, est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés [11]. Les triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances [12,21].

La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique [22].



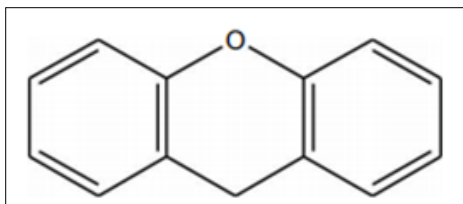
Vert de malachite.

5.1.3. Les colorants xanthènes

Sont des composés organiques tricycliques constitués d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques [11].

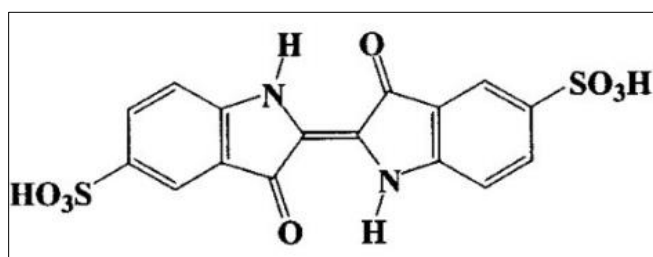
Dérivants du xanthène, ils comprennent des dérivés hydroxylés et aminés et sont dotés d'une intense fluorescence [23].

Les colorants xanthènes, dont les composés les plus connus sont les phénophtaléines, fluorescéines, l'éosine et la rhodamine B [4].

*Xanthène.*

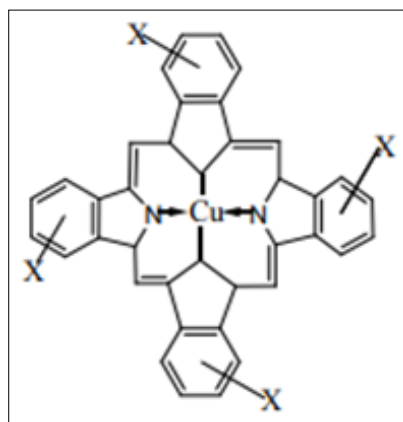
5.1.4. Les colorants indigoïdes

Cette famille de matière colorante tire appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ils sont également connus sous le nom de pigments de cuve [20]. Les colorants indigoïdes sont insolubles dans l'eau [24]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [25].

*Indigo carmine.*

5.1.5. Les colorants phtalocyanines

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre [4] qui a une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre et présente des analogies avec des pigments naturels tels que la chlorophylle et l'hémine du sang. Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif [20]. Leurs applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [4].

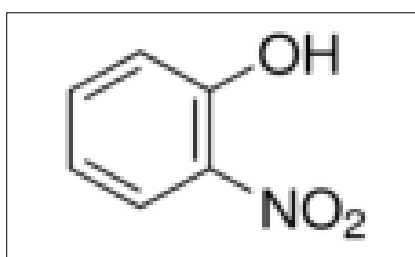
*Phtalocyanine de cuivre.*

5.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire.

Les colorants nitrosés doivent leur nom à la présence dans leur molécule d'un ou plusieurs groupes nitroso (-NO), par contre les colorants nitrés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes nitro (-NO₂) [26].

Ils sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophenols en position ortho.

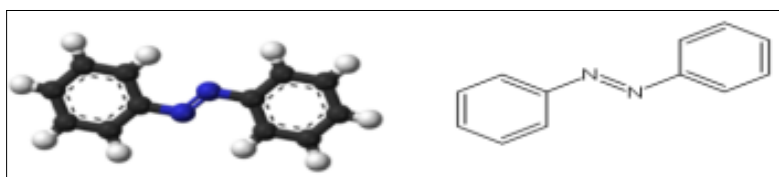


2-Nitrophénol.

5.1.7. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques utilisés dans notre travail sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application puisqu'elle représente plus de 65% de la production mondiale en colorants [4]. Ils se répartissent en plusieurs catégories : basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non ionique insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 20% des quantités initiales sont perdues durant les procédés de teinture et sont évacués sans traitements préalables dans les effluents [27]. Ces composés sont cancérigènes, réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [28].

La production des colorants azoïques est estimée à environ 350000 tonnes/an. Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse et leur couleur est liée aux chromophores associés à la liaison -N=N- [4].



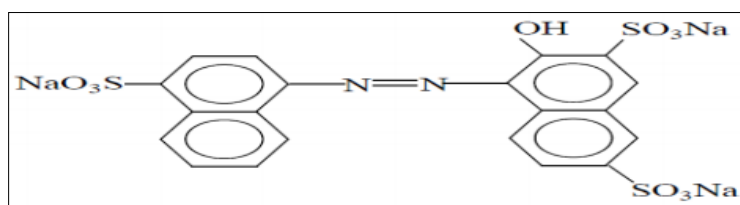
Squelette de l'azobenzène.

5.2. Classification tinctoriale

Elle est renseignée sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [1].

5.2.1. Les colorants acides ou anioniques

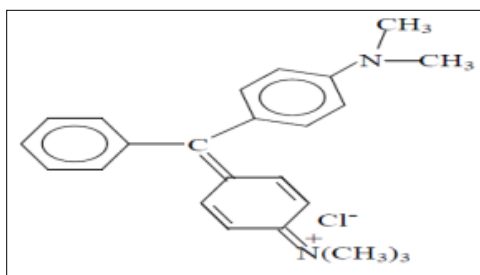
Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamides) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes [20].



Colorant Rouge acide.

5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques [4].

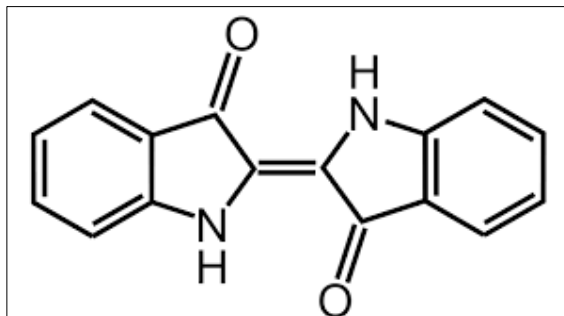


Colorant Vert basique.

5.2.3. Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de cuve a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu

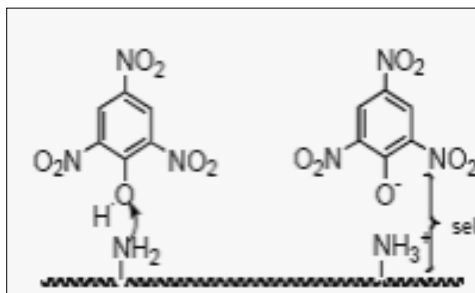
est l'indigo. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou demin [29].



Formule de l'Indigo.

5.2.4. Les colorants directs

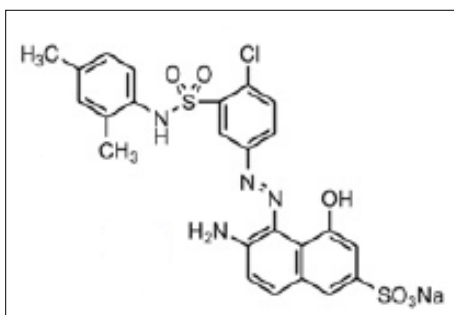
Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirés par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [4].



Fibre de laine ou soie.

5.2.5. Les colorants développés

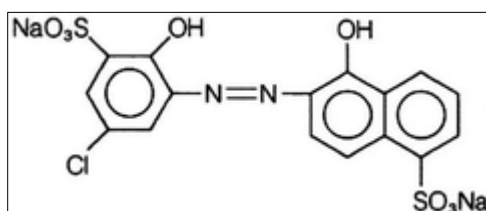
Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [1].



Bemacid Rouge.

5.2.6. Les colorants à mordant

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, de nombreux colorants naturels ne pouvaient se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques [20].



Bleu mordant.

Tableau I.2 : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [30].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles.
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqués directement à cellulosique sans mordant.
Dispersés	Non hydrosolubles.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorants.
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
De cuve	Insoluble dans l'eau ; les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

6. Toxicité et impact des colorants sur l'environnement

Les colorants rendent le monde plus beau à travers les couleurs substances, mais d'autre part, ils représentent un grave problème de pollution pour l'environnement (Fig I.3) [12,31].

La production mondiale des colorants est estimée à 700.000 tonnes/an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [32]. Ils sont visibles dans l'eau même à très faible concentration (1 mg/L) [33].

Les colorants azoïques, caractérisés par une liaison azoïque ($R_1-N = N-R_2$), représentent environ 70 % en poids. Les textiles et les industries chimiques rejettent le plus de colorants azoïques synthétiques [34].

Par ailleurs, la plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, leurs réductions (rupture de la liaison azoïque) génèrent la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérogènes [35]. A titre d'exemple, on peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Fig I.2).

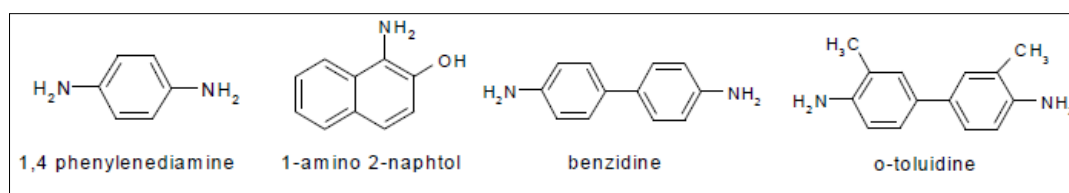


Figure I.2: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité.

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale [23].

Selon l'EPA (Environmental Protection Agency), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 $\mu\text{g/L}$ en colorant azoïque dans l'eau potable [31].

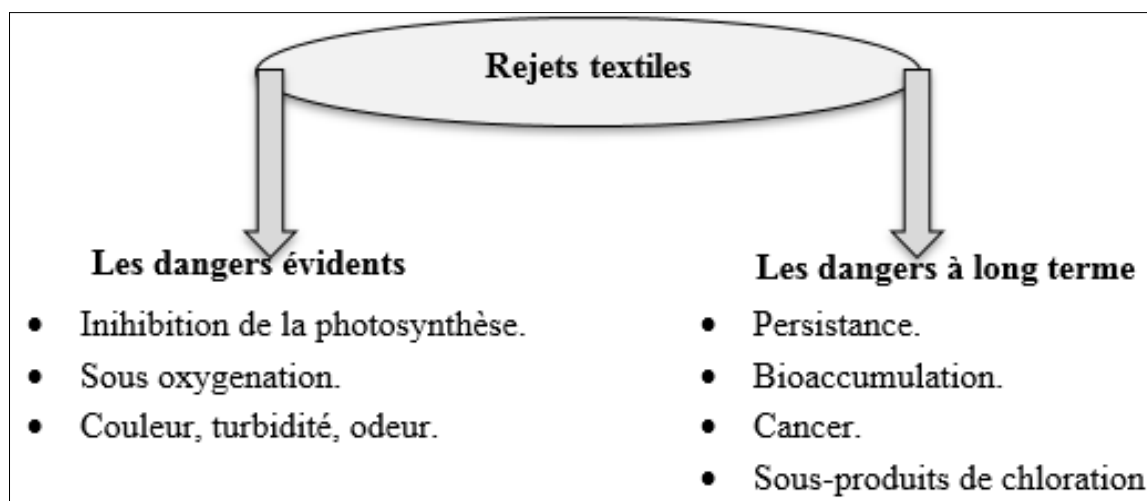


Figure I.3 : Les dangers des rejets textiles.

7. Normes et réglementations

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique (Annexe 1).

8. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Collor Index (60-70 %) et leur majorité est constituée de colorants acides, réactifs et directs ; ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile) [11].

Des méthodes de traitements existants et opérationnels aux échelles de laboratoire et industrielle incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation, ... etc) et biologiques (traitement aérobie, anaérobie, ... etc) [36].

Une nouvelle méthode, efficace et peu coûteuse, appelée *extraction par point de trouble (CPE)*, est utilisée durant ces dernières années.

Références

- [1]: D. R. Merouani. Traitement des colorants azoïques et anthraquinoniques par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de Doctorat. Université Lille 1, France, 2011.
- [2]: H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science*, 24(3), 209-238, 2011.
- [3]: A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 31(4), 145-157, 2001.
- [4]: I. K. Konstantinou, T. A. Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14, 2004.
- [5]: A. Lunhong, Z. You, J. Jiang. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Journal of Desalination*, 226(1-3), 72-77, 2011.
- [6]: J. Majault. Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles, 1961.
- [7]: A. Benaïssa. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de Doctorat. Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2011.
- [8]: A. Welham. The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116, 140-143, 2000.
- [9]: H. Sharma, P. Shirkot. Bioremediation of azo dyes using biogenic iron nanoparticles. *Journal of Microbiology & Experimentation*, 7(1), 12-15, 2019.
- [10]: N. Ouslimani, M. Zine, M. Bouregghda. Removal of Directs Dyes from Wastewater by Cotton Fiber Waste. *International Journal of Waste Resources*, 8(2), 1-8, 2018.
- [11]: A. Belhadj Kacem. Sorption d'un colorant sur des bio-solides modifiés par des procédés chimiques. Mémoire de Magister. Université USTO-MB, Oran, Algérie, 2017.
- [12]: S. Hammami. Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université Paris, France, 2008.
- [13]: E. Oliveira, E. Brtolo, C. Nflıçez, V. Pilla, H. M. Santos, J. Fernández-Lodeiro, A. Fernández-Lodeiro, J. Djafari, J. L. Capelo, C. Lodeiro. Green and Red Fluorescent Dyes for Translational Applications in Imaging and Sensing Analytes: A DualColor Flag. *Journal of Chemistry Open*, 7, 9-52, 2018.
- [14]: W. Lemlikchi. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, 2012.

- [15]: M. Yusuf, M. Shabbir, F. Mohammad. Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects. *Journal of Natural Products and Bioprospecting*, 7(1), 123-145, 2017.
- [16]: E. Guerra, M. Llompert, C. Garcia-Jares. Analysis of Dyes in Cosmetics : Challenges and Recent Developments. *Journal of Cosmetics*, 5(47), 1-15, 2018.
- [17]: A. U. Chaudhari, D. Paul, D. Dhotre, K. M. Kodam. Effective biotransformation and detoxification of anthraquinone dye reactive blue 4 by using aerobic bacterial granules. *Journal of Water Research*, 1(122), 603-613, 2017.
- [18]: R. Amy, C. R. Dockery, A. A. Nieuwland, S. N. Roberson, B. M. Baguley, J. E. Hendrix, S. L. Morgan. Forensic analysis of anthraquinone, azo, and metal complex acid dyes from nylon fibers by micro-extraction and capillary electrophoresis. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(8), 2077-2085, 2009.
- [19]: D. Jacquemin, E. Brémond, A. Planchat, I. Ciofini, C. Adamo. TD-DFT Vibronic Couplings in Anthraquinones : From Basis Set and Functional Benchmarks to Applications for Industrial Dyes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(6), 1882-1892, 2011.
- [20]: P. Nirav, P. U. Shah, N. K. Shah. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Journal of Applied Water Science*, 7(7), 3407-3445, 2017.
- [21]: C. Fleischmann, M. Lievenbrück, H. Ritter. Polymers and Dyes: Developments and Applications. *Journal of Polymers* 7, 717-746, 2015.
- [22]: Z. Radouane Salah. Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Mémoire de Magister. Université Mantouri, Constantine, Algérie, 2010.
- [23]: A. Benosman. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Mémoire de Magister. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2011.
- [24]: A. Jain, P. Kamal. Dyeing of Woolen Yarns with Indigo Dyes. *Journal of Key Engineering Materials*, 671, 9-13, 2016.
- [25]: V. Buscio, M. Crespi, C. Gutiérrez-Bouzán. A Critical Comparison of Methods for the Analysis of Indigo in Dyeing Liquors and Effluents. *Journal of Materials*, 7(9), 6184-6193, 2014.
- [26]: L. Andronic, A. Duta. Photodegradation processes in two-dyes systems-Simultaneous analysis by first-order spectra derivative method. *Journal Chemical Engineering*, 198-199, 468-475, 2012.
- [27]: S. Chetioui. Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Mémoire de Magister. Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2010.
- [28]: P. Saranraj. Bacterial biodegradation and decolourization of toxic textile azo dyes African. *Journal of microbiology Research*, 7(30), 3885-3890, 2013.

- [29]: S. Guergour. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas-Setif-1, Setif, Algérie, 2014.
- [30]: S. Bouafia. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université Paris-est, France, 2010.
- [31]: E.M. Siedlecka, A. Wieckowska, P. Stepnowski. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent. *Journal Hazardous Materials*, 147(1-2), 497-502, 2007.
- [32]: A. Ouldoumna, L. Reinert, N. Benderdouche, B. Bestani, L. Duclaux. Characterization and application of three novel biosorbents "Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus, and Prunus cerasifera" to dye removal. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 51(16-18), 3527-3538, 2013.
- [33]: A. Yaseen, M. Scholz. Treatment of synthetic textile wastewater containing dye mixtures with microcosms. *Journal of Environmental Science and pollution*, 25(2), 1980-1997, 2018.
- [34]: S. Popli, U. D. Patel. Destruction of azo dyes by anaerobic-aerobic sequential biological treatment: a review. *International Journal of Environment Science and Technology*, 12(1), 405-420, 2014.
- [35]: Dècret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [36]: S. Umadevi, N. Renugadevi. Kinetic studies of Acid blue 110 dye removal using activated carbon prepared from ripened Bauheniaracemosa seed pod. *Journal of Ultra Chemistry*, 12(1), 1-8, 2016.

Chapitre II

Extraction par point de trouble

1. Introduction

L'extraction par point de trouble, sujet de notre travail, nommée également extraction par coacervat ou à deux phases aqueuses, est un procédé de séparation utilisé généralement pour la préconcentration d'une solution d'analyte [1]. *Watanabe et Tanaka* (1978) ont été les pionniers à extraire les ions métalliques à partir de solutions aqueuses suite à une addition d'un tensioactif non ionique et d'un agent chélatant approprié [2]. La technique a été améliorée par de nombreux chercheurs vu ses nombreux avantages [1].

Elle est utilisée dans le secteur d'hydrométallurgie, le nucléaire, le biomédical, la protection de l'environnement ...etc [3].

2. Avantages de l'extraction par point de trouble

L'extraction par point de trouble (CPE), étant une méthode moderne relativement aux méthodes d'extraction classiques présente plusieurs avantages :

- ✓ Simplicité et rapidité puisque l'extraction d'un analyte se fait en une seule étape.
- ✓ Faisabilité à des températures peu élevées, donc moins de risque de dégrader les échantillons. En effet, selon les tensioactifs utilisés et leur concentration, les températures pour atteindre le point trouble sont peu élevées.
- ✓ Son coût est bas car nécessitant un système de chauffage, une centrifugeuse ainsi qu'une petite quantité d'agents complexant et de micelles [1].
- ✓ Obtention d'un facteur de pré-concentration très élevé avec des solutions en concentration élevée d'analyte, puisqu'il y a peu de perte d'analyte.
- ✓ Efficacité accrue dans la séparation des phases conduisant à un bon rendement.
- ✓ Cette technique est considérée comme «écologique» puisqu'elle n'a que peu d'effets sur l'environnement. De plus, les tensioactifs utilisés, non-toxiques et non volatils, rendent la technique plus sécuritaire à l'utilisation contrairement à d'autres techniques utilisant des solvants organiques [4].

3. Principe d'extraction par point de trouble

L'extraction par point de trouble est une technique de séparation basée principalement sur le passage du tensioactif d'une phase aqueuse à une autre aqueuse plus dense par le biais du changement de la température de la solution analysée [1]. Dans un premier temps, l'analyte en solution aqueuse est mélangé à un agent complexant pour former des chélates. Par la suite, un tensioactif est ajouté et forme des micelles par complexation.

Celles-ci formées deviennent insolubles dans la phase aqueuse provoquant leur déshydratation et forment des agrégats. Les phases peuvent donc être séparées pour effectuer des analyses [5-7]. De ce fait, l'opération d'extraction repose sur les étapes suivantes (Fig II.1) [8] :

- ✓ 1ère étape : solubilisation d'analyte dans les agrégats micellaires formés ;
- ✓ 2ème étape : apparition du trouble (sous l'effet de la température) ;
- ✓ 3ème étape : séparation de phase (une phase coacervat dense et riche en tensioactifs et une autre phase dite diluée pauvre en tensioactifs).

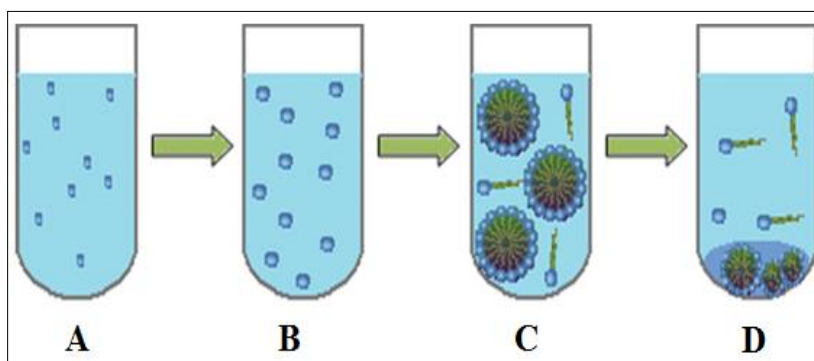


Figure II.1 : Principe de l'extraction par point de trouble.

(A): solution du soluté; (B): formation des agrégats après ajout d'agent complexant; (C): Piégeage des agrégats à l'intérieur des micelles; (D): séparation de phases suite à l'élévation de la température.

L'équilibre établi entre les deux phases obtenues dépend de certains paramètres tels la nature et la concentration du tensioactif, celles de l'agent chélatant, la force ionique, la température, etc.

Beaucoup de travaux antérieurs sur l'extraction par point de trouble (CPE) ont été faits à l'aide de Triton X-100 et de Triton X-114. Plusieurs espèces avaient été extraites avec succès dans la phase riche en Triton avec divers agents chélatants à des conditions différentes [4,9].

4. Mécanisme d'extraction de colorant par point de trouble

Le mécanisme d'assombrissement du tensioactif avec un liquide ionique avait déjà été élucidé dans des travaux antérieurs. Ils démontrent une interaction de liaison hydrogène multiple avec le tensioactif. En raison de ces interactions, il se produira une solvation autour de la chaîne polyoxyéthylène (POE) du tensioactif, ce qui doit constituer le début de la solvophilicité de la chaîne POE dans la solution de liquide ionique. En général, la force d'une interaction de liaison hydrogène diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, la désolvation de la chaîne POE se produirait à une température élevée conduisant à une solubilité réduite des molécules de tensioactif et induisant donc une séparation de phase. Ainsi,

on peut supposer que le liquide ionique joue un rôle d'agent de relargage, réduit le point de trouble du système et entérine la déshydratation des groupes éthoxy sur la surface extérieure des micelles [10]. Par conséquent, l'ajout d'un liquide ionique fait augmenter la séparation de phase, améliorant la concentration en micelles dans la phase de coacervat et conduisant à la solubilisation davantage de colorant. Par conséquent, comme dans le cas d'une solution aqueuse de tensioactif, une forte croissance de micelles se produit pour le tensioactif Triton X-100 dans l'eau avec le liquide ionique lorsque la température se rapproche du point de trouble [11,12]. En réalité, on observe une désolvatation de la chaîne de POE associée à une élévation de température. La solvophilicité réduite de la chaîne POE se traduirait par une meilleure interaction inter-micellaire attrayante, ce qui conduirait à la fusion de petites micelles pour en former de plus grandes. Les données expérimentales confirment une efficacité d'extraction de colorant supérieure dans la solution de mélange Triton X-100-Liquide ionique par rapport à la solution de tensioactif Triton X-100. Cela peut être dû à la formation de grosses micelles, qui ont piégé plus de molécules de colorant que la solution pure de Triton X-100 (Fig. II.2) [13].

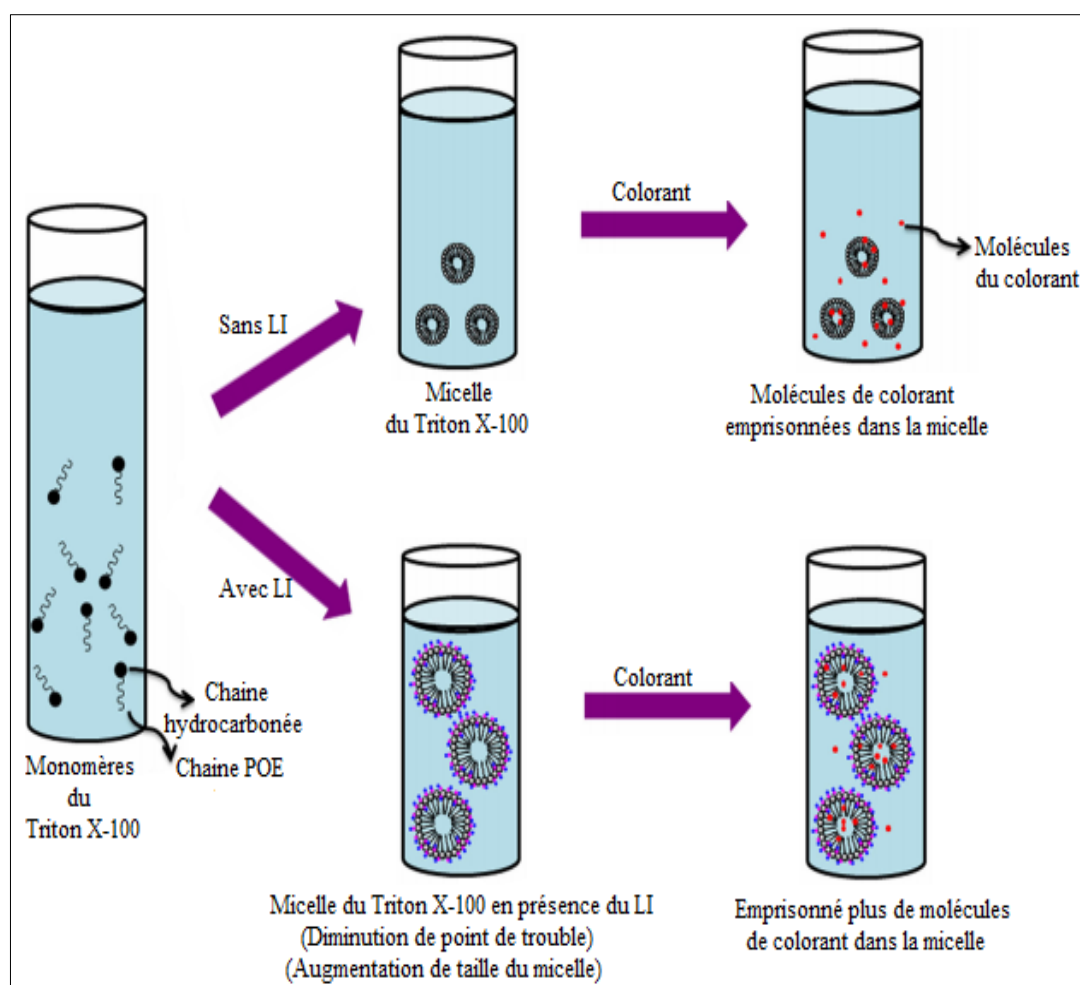


Figure II.2 : Représentation schématique du mécanisme d'extraction.

5. Principaux paramètres d'extraction par point de trouble

5.1. Concentration Micellaire Critique CMC

La CMC est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse (Fig II.3) [14]. C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution.

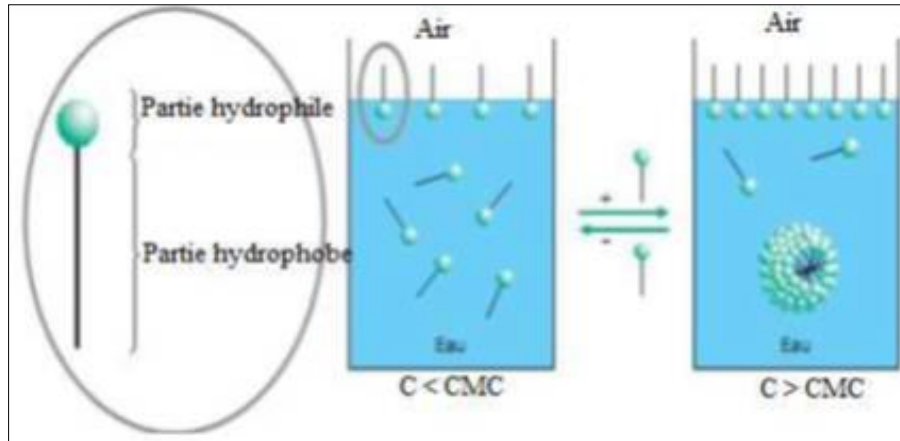


Figure II.3 : Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères C est supérieure à la CMC.

Elle est déterminée expérimentalement par le point d'inflexion de la droite établie pour une propriété physique de la solution en fonction de la concentration en tensioactif (Fig II.4) [14,15].

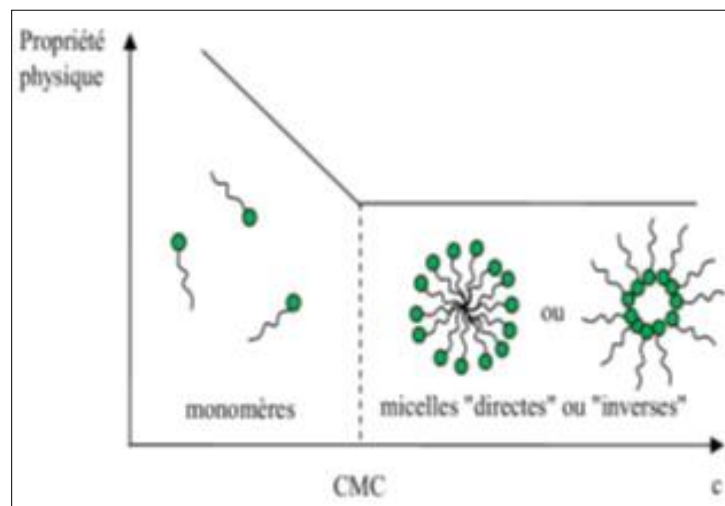


Figure II.4 : Evolution du comportement de tensioactifs en solution.

La CMC décroît avec l'élévation de la température et l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe. Elle croît lorsque le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène augmente. Elle est insensible à la présence d'électrolytes (sauf à pH très bas) [15].

Elle dépend de la nature chimique du tensioactif mais également des facteurs externes (la concentration en électrolytes ou la température). On peut noter quelques règles générales :

- Les CMC des tensioactifs non ioniques avoisinant 10^{-5} M, sont inférieures à celles des ioniques ($\approx 10^{-3}$ M).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.
- La CMC d'un mélange de tensioactifs est inférieure à celle d'un tensioactif pris séparément.
- La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu [16] et la nature du contre-ion [17].
- D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression et la présence de traces d'impureté [18].

5.2. Point de trouble

C'est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. En effet, les solutions micellaires d'agents tensioactifs non-ioniques tendent à devenir troubles à une température bien définie pour une concentration donnée supérieure à la CMC et désignée sous le nom de *point de trouble* [19].

Lorsqu'on chauffe une solution micellaire renfermant ces tensioactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogènes entre les molécules. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre : la plus concentrée en tensioactif ou *coacervat* ; l'autre est dite *diluée*. La concentration, de cette dernière, en tensioactif est en général voisine de la concentration micellaire critique (CMC) (Fig II.5) [20].

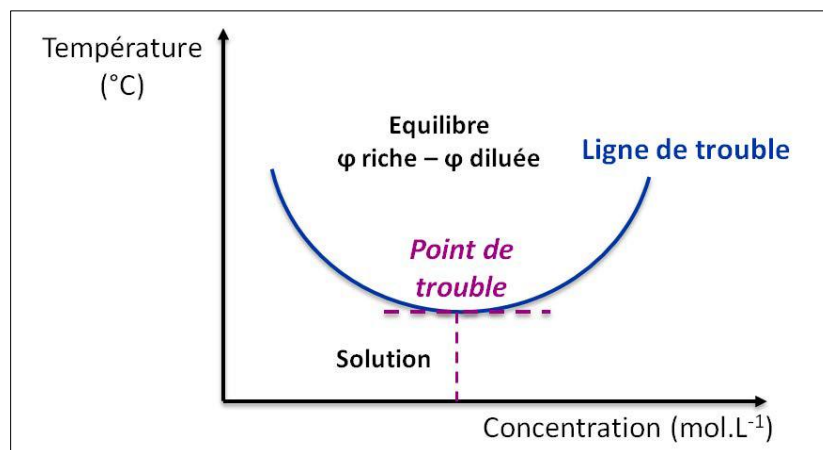


Figure II.5 : Diagramme binaire d'un système eau / tensioactif non ionique.

De plus, il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes (les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques) [21].

La température où le point trouble est atteint, diffère selon le pourcentage de tensioactif dans la solution en pré-concentration [4].

Dans la majorité des cas, il peut y avoir augmentation de température quand le pourcentage de concentration est plus élevé. Dans le tableau II.1, on illustre l'effet des taux de quelques tensioactifs sur leurs points de trouble.

Tableau II.1 : *Effet de la variation des taux des tensioactifs sur leurs point de trouble* [22].

Tensioactifs	Taux (%)	t _{cp} (°C)
Triton X-100	0,25	64
4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol	7,00	65
	33,0	76
Triton X-114	0,10	23,6
(1,1,3,3- tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol	5,00	25,0
	10,0	30,0

5.3. Solubilisation

D'un point de vue analytique, l'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires est leur capacité à solubiliser des substances de natures différentes. Elle consiste en une dissolution spontanée d'un composé (solubilisât) dans les agrégats micellaires, est régie par des interactions physiques réversibles (électrostatique, agrégation hydrophobe-hydrophobe, hydrophile-hydrophile ou par formation de liaisons hydrogène) [23].

Beaucoup de travaux de recherches [24] ont permis la localisation des quatre sites de solubilisation de la micelle, selon la nature et la polarité du solubilisât. On forme l'illustration ci-dessous.

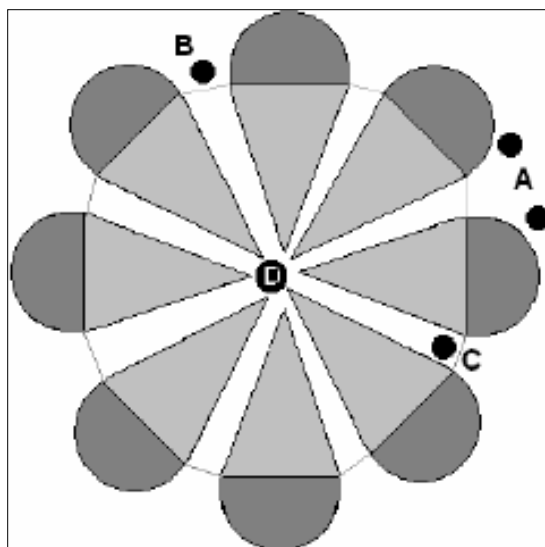


Figure II.6 : Localisation des solubilisés dans la micelle.

(A) : l'adsorption à la surface des micelles peut se produire avec des solubilisés (métalliques ou organiques) dans les micelles ioniques ou mixtes.

(B) : les solubilisés, comme le phénol et l'*o*-nitroaniline, sont incorporés (généralement par des liaisons hydrogène) entre les chaînes d'oxyde d'éthylène des tensioactifs polyéthoxylés.

(C) : certains solubilisés, comme le benzène et le naphthalène, sont incorporés dans la "palissade" entre les parties hydrophile et hydrophobe.

(D) : enfin, les solubilisés non polaires (hydrocarbures aliphatiques, par exemple) sont incorporés dans le cœur des micelles.

6. Facteurs influençant le point de trouble

Le point de trouble est affecté par l'environnement du système étudié. La présence des additifs en quantité suffisante dans une solution micellaire peut avoir une influence importante sur ses propriétés.

6.1. Effet de la structure moléculaire du tensioactif

L'augmentation du nombre des groupes oxyde d'éthylène et des chaînes hydrophobes favorise la solubilité du tensioactif dans l'eau dans le sens de hausser la température de trouble par interaction des chaînons oxyde d'éthylène (OE) avec l'eau. Elle est réduite si la chaîne hydrophobe est longue. En revanche, l'allongement de cette dernière est responsable de la réduction de la température de trouble suite à la réduction de la solubilité du tensioactif non-ionique dans l'eau quand le nombre d'atome de carbone de la chaîne hydrophobe augmente [1,3].

6.2. Effet du tensioactif

De nombreux auteurs ont montré que l'addition d'un tensioactif ionique à une solution micellaire de tensioactif non ionique repoussait la température de trouble d'une façon progressive [11].

Par addition d'une faible quantité d'un tensioactif anionique ou cationique, le point de trouble des tensioactifs non ioniques augmente [25]. *Gu et Galera* [25] ont remarqué que l'addition de 1,25 mM de dodécylsulfate de sodium (SDS) ou de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) à une solution 1 % massique de Triton X-114, l'augmentation provoquée est de 50 °C (de 25 à 75 °C). Cela est dû à la formation de micelles mixtes : au fur et à mesure qu'une partie de molécules de tensioactif ionique sont ajoutées au système, pénètrent dans les micelles du tensioactif non ionique et chargent leur surface, augmentant ainsi les forces de répulsion entre elles en les rendant plus hydrophiles ainsi le point de trouble augmente.

Il est, généralement, possible d'élever le point de trouble d'un agent non ionique en y ajoutant un autre tensioactif polyéthoxylé de température de trouble supérieure [3]. Il semble cependant que peu d'études systématiques sur ces variations de température de trouble aient été publiées.

6.3. Effet des électrolytes

Les électrolytes lyotropes (Matériaux formant des phases cristaux liquides par ajout d'un solvant et constitués d'une tête hydrophile ionique ou non-ionique attirés par l'eau tels que NaCl et KCl) ont des propriétés structurantes de l'eau la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats micellaires (Effet de relargage) et abaissent la température de trouble [3,23].

Par ailleurs, les électrolytes hydrotropes (Un agent hydrotrope est une substance qui améliore la solubilité dans l'eau des agents tensioactifs, par exemple NaSCN et KSCN) élèvent la température de trouble en raison de leurs propriétés déstructurantes de l'eau, la rendant ainsi plus disponible pour hydrater les micelles [24].

En solution aqueuse, la salinité diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse [26].

Le phénomène de relargage est dû principalement à l'anion de l'électrolyte [27]. Le cation a une influence moins importante car il peut former des complexes avec les atomes d'oxygène des fonctions éther du tensioactif. Les ions se classent dans l'ordre suivant leur pouvoir décroissant sur le point de trouble [28].

Pour les cations : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^{2+} , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ .

Pour les anions (série de *Hofmeister*) : CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- et SO_4^{2-} .

Plusieurs auteurs ont néanmoins montré que les électrolytes abaissent généralement le point de trouble mais les concentrations nécessaires pour provoquer cet effet sont habituellement élevées (supérieure à 0,1 M) [18].

6.4. Effet des liquides organiques polaires

L'addition de liquides organiques polaires, tels que des alcools partiellement miscibles à l'eau (butan-1-ol, butan-2-ol, 2-méthylpropan-1-ol), abaisse le point de trouble. D'une part, ces alcools sont des agents structurants de l'eau la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les micelles : d'autre part, en raison de leur caractère lipophile plus prononcé, ces solutés sont solubilisés plus profondément dans la palissade de la micelle en favorisant ainsi la réduction du point de trouble. Une hydratation moins importante des micelles favorise la séparation de phases [29].

7. Grandeurs d'extraction par point de trouble

Dans le but d'optimiser le fonctionnement d'un procédé d'extraction par point de trouble, il est extrêmement important de prendre en compte, d'une part, le choix du tensioactif, qui devra être le plus performant possible et, d'autre part, de bien connaître l'évolution des facteurs qui gouvernent l'efficacité de cette technique. Lors de l'extraction, il est fondamental d'analyser les paramètres qui contrôlent l'efficacité de cette technique : c'est le cas du pourcentage d'extraction (Rdt %), de la fraction volumique de coacervat (F_{vol}), du facteur de concentration du soluté (F_c), du coefficient de partage du soluté entre les phases coacervat et diluée ($K_{C/D}$) [20].

7.1. Pourcentage d'extraction (rendement)

L'efficacité de l'extraction se mesure par le pourcentage de soluté initialement dissous extrait par le coacervat.

$$Rdm (\%) = \frac{c_c}{c_i} \cdot 100 = \frac{c_i - c_d}{c_i} \cdot 100 \dots \dots \dots \text{Equ (1)}$$

$$\text{Où } \begin{cases} C_i: \text{Concentration initiale du soluté.} \\ C_c: \text{Concentration du soluté dans la phase coacervat.} \\ C_d: \text{Concentration du soluté dans la phase diluée.} \end{cases}$$

7.2. Fraction volumique de coacervat

La fraction volumique de coacervat, est le rapport du volume de coacervat, V_c , au volume total ($V_c + V_d$), V_d représentant le volume de la phase diluée.

$$F_{vol} = \frac{V_c}{V_c + V_d} \dots \dots \dots \text{Equ (2)}$$

7.3. Facteur de concentration et coefficient de partage

Des études montrent qu'il existe une variation considérable sur les paramètres de concentration des solutés, à savoir le facteur de concentration et le coefficient de partage. Donc, il serait intéressant de les définir. Le facteur de concentration (F_c) s'exprime par le rapport des concentrations en soluté dans le coacervat et dans le mélange initial.

$$F_c = \frac{C_c}{C_i} \dots \dots \dots \text{Equ (3)}$$

Où $\begin{cases} C_c: \text{Concentration du soluté en phase coacervat.} \\ C_i: \text{Concentration du soluté dans le mélange initial.} \end{cases}$

D'autre part, le coefficient de partage du soluté entre le coacervat et la phase diluée, $K_{C/D}$, s'écrit :

$$K_{C/D} = \frac{C_c}{C_d} \dots \dots \dots \text{Equ (4)}$$

Où $\begin{cases} C_c: \text{Concentration du soluté en phase coacervat.} \\ C_d: \text{Concentration du soluté en phase diluée.} \end{cases}$

Références

- [1]: M. A. Bezerra, M. A. Zezzi Arruda, S. L. Costa Ferreira. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review. *Journal of Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4), 269-299, 2005.
- [2]: H. Watanabe, H. Tanaka. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Journal Talanta*, 25(10), 585-589, 1978.
- [3]: H. Benkhedja. Extraction au point de trouble de substances organiques et d'électrolytes à l'aide de mélangeurs décanteurs. Thèse de Doctorat. Université Toulouse, France, 2015.
- [4]: P. Samaddar, K. Sen. Cloud point extraction: a sustainable method of element preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1209-1219, 2014.
- [5]: P. W. Stege, L. L. Sombra, G. A. Messina, L. D. Martinez, M. F. Silva. Environmental monitoring of phenolic pollutants in water by cloud point extraction prior to micellar electrokinetic chromatography. *Journal Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(2), 567-573, 2009.
- [6]: M. D. S. Noorashikin, N. M. Sohaimi, N. Suda, H. Z. Aziz, S. R. M. Zaini, S. Kandasamy, K. Suresh. The application of cloud point extraction in environmental analysis. *Journal of Sustainability Science and Management*, 12(1), 79-95, 2017
- [7]: S. Nait-Tahar, M. A. Didi, D. Villemin. Uranium Micelle-Mediated Extraction In Acetate Medium: Factorial Design Optimization. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293(3), 789-795, 2012.
- [8]: Z. Yıldız, G. Arslan, A. Tor. Preconcentrative separation of chromium (III) species from chromium (VI) by cloud point extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal Microchim Acta*, 174(3-4), 399-405, 2011.
- [9]: V. A. Lemos, P. X. Baliza, A. L. Carvalho, R. V. Oliveira, L. S. Teixeira, M. A. Bezerra. Development of a new sequential injection in-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in food samples. *Talanta*, 77(1), 388-393, 2008.
- [10]: D. Bhatt, K. C. Maheria, J. Parikh. Studies on surfactant-ionic liquid interaction on clouding behavior and evaluation of thermodynamic parameters. *Journal of surfactants and detergents*, 16(4), 547-557, 2013.
- [11]: T. Inoue, T. Misono. Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactants in imidazolium-based ionic liquids: effect of anion species of ionic liquids on the cloud point. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(1), 247-253, 2009.

[12]: D. R. Bhatt, K. C. Maheria, J. K. Parikh. Mixed system of ionic liquid and non-ionic surfactants in aqueous media: surface and thermodynamic properties. *Journal of Chemical Thermodynamics* 74, 184-192, 2014.

[13]: D. R. Bhatt, K. C. Maheria, J. K. Parikh. Determination of thermodynamics and design parameters for ionic liquid-induced cloud point extraction of Coralene red dye. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(2), 589-598, 2016.

[14]: A. H. W. Messaad. L'effet de la température sur les propriétés (CMC) de tripolyphosphate de sodium (STPP). Mémoire de Master Académique. Université Mohamed Boudiaf-M'Sila, M'Sila, Algérie, 2017.

[15]: I. Hagarová, M. Urík. New Approaches to the Cloud Point Extraction: Utilizable for Separation and Preconcentration of Trace Metals. *Journal of Current Analytical Chemistry*, 12(2), 87-97, 2016.

[16]: B. Morteza, K. Somayeh, K. Sakineh. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of nickel in water samples using dimethylglyoxime. *Journal Current Chemistry Letters*, 2(1), 49-56, 2013.

[17]: N. Shahram, F. Nekouei, I. Tyagi, S. Agarwal, V. K. Gupta. Mixed cloud point/solid phase extraction of lead(II) and cadmium(II) in water samples using modified-ZnO nanopowders Process. *Journal Safety and Environmental Protection*, 99, 175-185, 2016.

[18]: R. Gürkan. Surfactant Enhanced-Spectrophotometric Determination of Uranium (VI) at Trace Levels by Using Eriochrome Black T as a Chelating Agent. *Journal Eclética Química*, 36(3), 37-46, 2011.

[19]: S. Hachemaoui. Extraction par point de trouble du colorant alimentaire ponceau 4R (E124). Mémoire de Magister. Université USTO-MB, Oran, Algérie, 2015.

[20]: S. Habbal. Extraction de furfural par liquide ionique et par tensioactif non ionique. Mémoire de Magister. Université USTO-MB, Oran, Algérie, 2014.

[21]: N. Guettaf. Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléique. Application à l'extraction du plomb. Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie, 2010

[22]: R. Carabias-Martinez, E. Rodriguez-Gonzalo, B. Moreno-Cordero, J. L. Perez-Pavon, C. Garcia-Pinto, E. Fernandez Laespada. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of chromatography A*, 902(1), 251-265, 2000.

[23]: R. Chaghi. Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire. Interaction soluté-micelle par résonance magnétique nucléaire du proton et microcalorimétrie de dilution. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II, France, 2007.

[24]: Z. Wang. The potential of cloud point system as a novel two-phase partitioning system for biotransformation. *Journal of Applied Microbiology Biotechnology*, 75(1), 1-10, 2007.

[25]: P. Mukherjee, S. K. Padhan, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra. Clouding behaviour in surfactant systems. *Journal Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1-2), 59-79, 2011.

[26]: H. Schott, A. E. Royce. Effect of inorganic Additives on solutions Nonionic surfactants VI. Further Cloud point Relations. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 73(6), 793-799, 1984.

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

[28]: M. Hadj Youcef. Extractions synergiques du cuivre (II) à l'aide d'ortho-hydroxy-bases de Schiff, en présence d'agents surfactants. Thèse de Doctorat. Université USTO-MB, Oran, Algérie, 2013.

[29]: E. J. Kim, D. Shah. A cloud point study on the micellar growth of an amphiphil drug in the presence of alcohol anionic surfactant. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(33), 8689-8693, 2003.

Chapitre III

Aperçu sur les micro-ondes

1. Introduction

Le soleil est une source naturelle émettant les micro-ondes. Leur pouvoir énergétique a été mis en évidence à la fin de la seconde guerre mondiale, fin 1945, d'une façon anecdotique par un physicien, le Dr Spencer, suite à l'oubli de son sandwich sur un émetteur d'ondes ! Alors que jusqu'ici, les micro-ondes ou hyperfréquences étaient uniquement utilisées comme vecteur d'information, elles investirent les foyers puis les laboratoires de chimie dans les années 80 [1].

Les micro-ondes sont une source de chaleur sans contact qui permet d'obtenir un chauffage plus efficace et plus sélectif. La distillation peut maintenant être achevée en quelques minutes à l'aide de micro-ondes avec divers avantages, qui sont en conformité avec la chimie verte et les principes d'extraction [2].

Au cours de la dernière décennie, il y a eu une demande croissante pour de nouvelles techniques d'extraction, pouvant être automatisées, avec des temps d'extraction raccourcis et une consommation réduite de solvants organiques pour prévenir la pollution et réduire le coût de préparation des échantillons. Poussés par ces objectifs, les progrès de l'extraction micro-ondes ont donné naissance à trois classes de techniques telles que l'extraction par solvant micro-ondes (MASE), la distillation assistée par micro-ondes (MAD) et plus récemment l'hydro diffusion micro-ondes et la gravitation (MHG). Au fil des années, les procédés basés sur l'extraction par micro-ondes ont remplacé certains des procédés conventionnels et d'autres techniques d'extraction thermique qui ont été utilisés pendant des décennies dans les laboratoires de chimie [3].

2. Principe des micro-ondes

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF (Ultra High Frequency), centimétriques SHF (Supra High Frequency) et millimétriques EHF (Extremely High Frequency).

Les radiations micro-ondes utilisent un champ électromagnétique à une fréquence spécifique allant de 300 MHz à 300 GHz. Les fréquences se situent entre les infrarouges et les ondes radio, avec des longueurs d'ondes comprises entre 1mm et 1m (Fig III.1).

Cependant, seules quelques fréquences sont autorisées pour l'utilisation industrielles, scientifiques et médicales afin d'éviter toute interférence avec les radiocommunications et les radars [2].

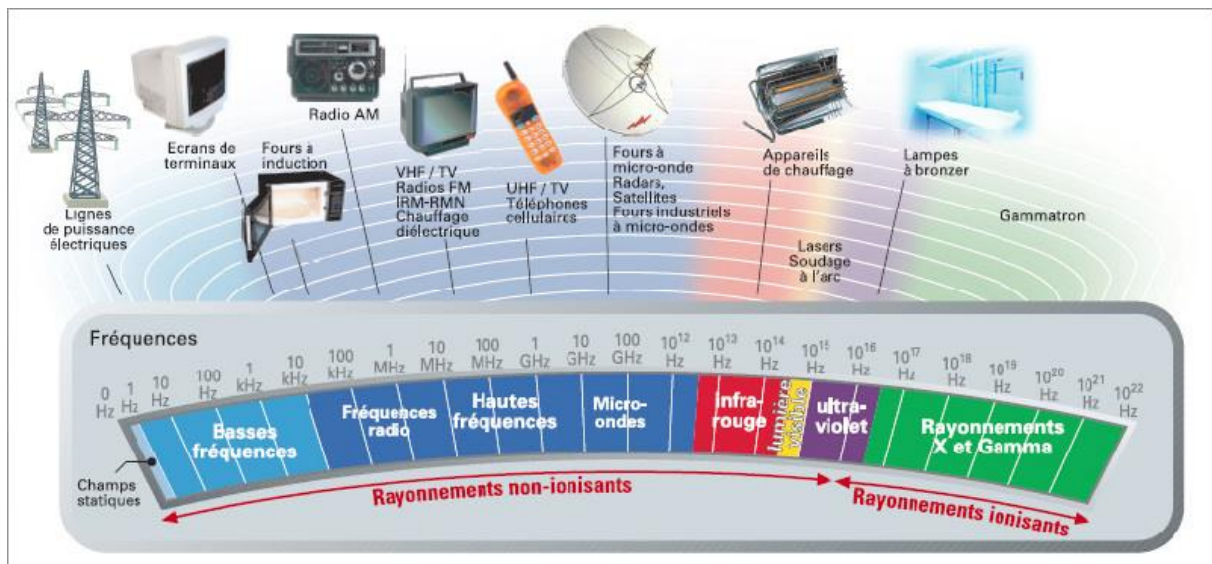


Figure III.1 : Spectre électromagnétique.

Dans l'extraction par micro-ondes, l'accélération des procédés et l'élévation du rendement peuvent être le résultat d'une combinaison synergétique de deux phénomènes de transfert : transfert de chaleur et de masse qui se propagent dans la même direction, de l'intérieur vers l'extérieur (Fig III.2).

Par ailleurs, lors de l'extraction par micro-ondes, la chaleur est dissipée de façon volumétrique à l'intérieur du milieu irradié [2].

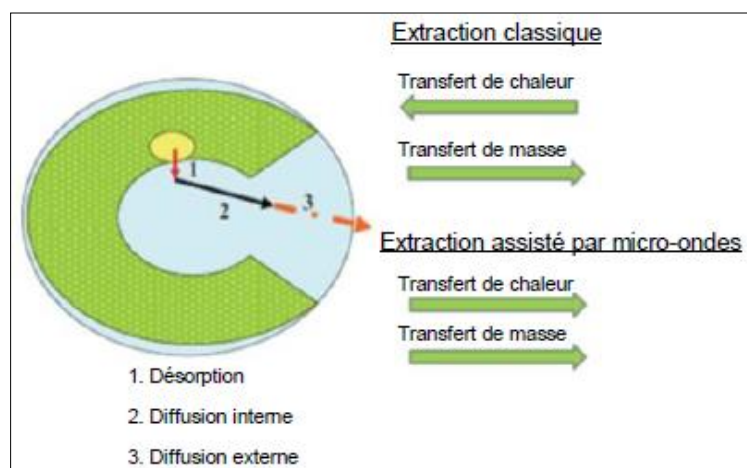


Figure III.2 : Mécanisme de base de transfert de chaleur et de masse dans l'extraction classique et par micro-ondes des produits naturels.

En revanche, l'énergie des micro-ondes est délivrée directement aux matériaux à travers les interactions moléculaires avec le champ électromagnétique par l'intermédiaire de la conversion d'énergie électromagnétique en énergie thermique [4,5].

3. Mécanisme de chauffage par micro-ondes

Il repose sur le fait que les molécules polaires telles que l'eau, possèdent une partie chargée positivement et l'autre partie négativement formant ainsi des dipôles électriques. Sous l'action d'un champ micro-ondes, la majorité des molécules ne tourne pas avec le changement alternatif du champ mais frissonne comme le montre la figure III.3.

En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins d'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a d'importance.

Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence, les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire [5].

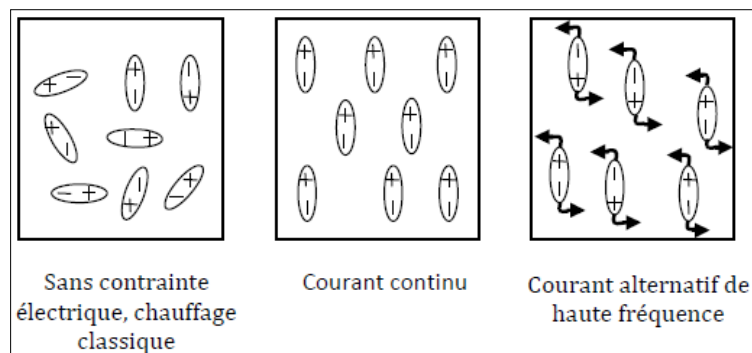


Figure III.3 : Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires.

4. Chauffage par micro-ondes

Les éléments présentés précédemment indiquent que le chauffage par micro-ondes possède incontestablement un caractère hétérogène. En effet, le champ de température au sein d'un matériau va dépendre :

- du champ appliqué localement qui est lui-même hétérogène du fait de la présence des ondes stationnaires et par le phénomène d'atténuation des ondes pénétrant dans le matériau.
- de la conductivité thermique du matériau qui va déterminer la qualité du transfert thermique.

La rapidité de la vitesse du chauffage micro-onde va générer au sein du matériau des hétérogénéités en température, l'équilibre thermique étant plus difficilement atteint.

- des pertes thermiques en surface et en paroi. Il faut remarquer ici que, compte-tenu de la particularité des micro-ondes, les parties les plus froides se trouveront en surface et en paroi,

contrairement à ce que l'on peut observer par les techniques de chauffage classique pour lesquelles les parois constituent les zones de température les plus élevées comme le montre la figure III.4 [5].

Sous chauffage micro-ondes, le volume traité devient lui-même source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que son milieu dans le cas du chauffage micro-ondes, et inversement pour le cas du chauffage conventionnel par double enveloppe, plaque chauffante et flamme. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Des surchauffes locales peuvent également se produire. La figure III.5 illustre les deux modes de chauffage [1,6].

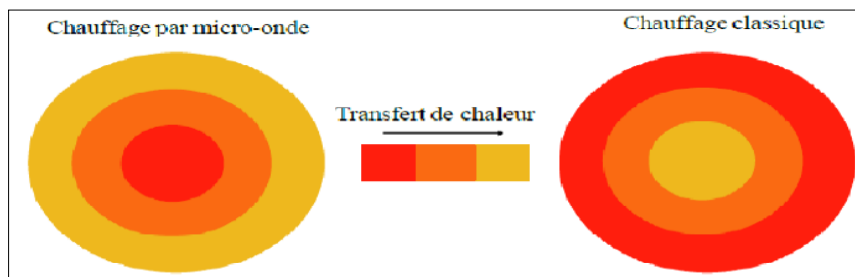


Figure III.4 : *Transfert de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage par micro-ondes.*

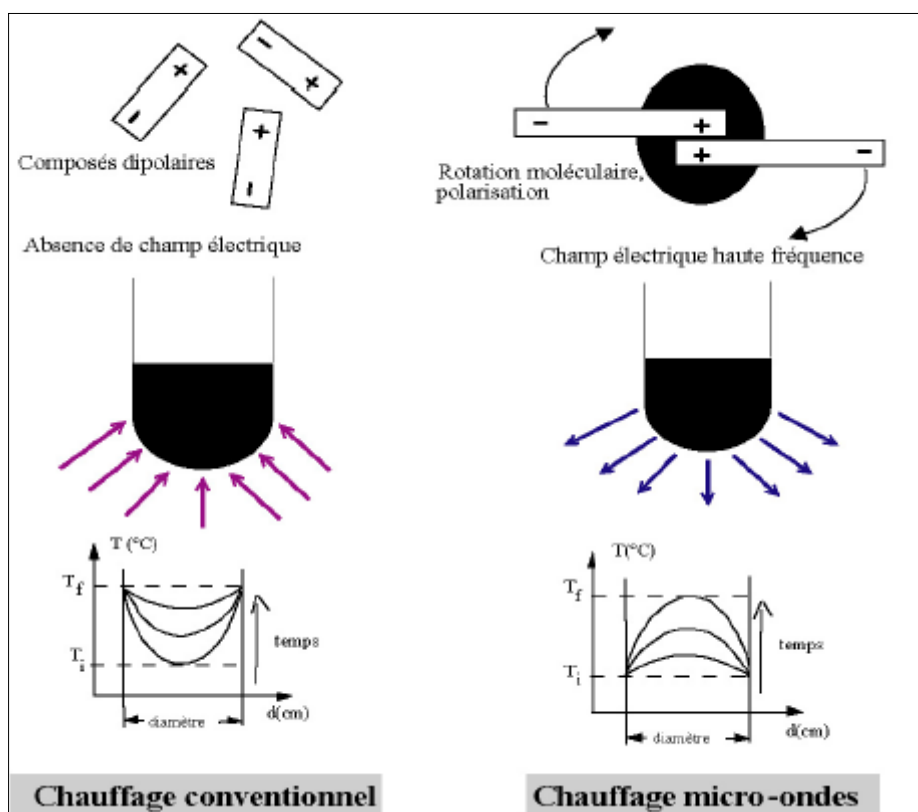


Figure III.5 : *Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage.*

5. Types d'activation par micro-ondes

Il existe deux types d'activation par micro-ondes [7,8].

- La rotation dipolaire.
- La conduction ionique.

Quand une molécule est irradiée par micro-ondes, elle tend à s'aligner avec le champ électrique par rotation dipolaire (Fig III.6).

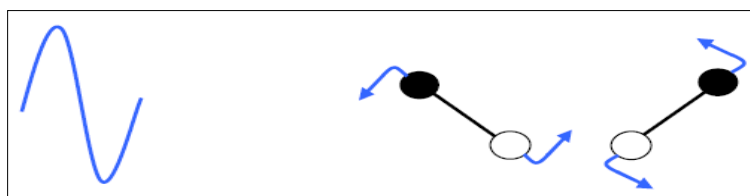


Figure III.6 : Molécules dipolaires qui tendent à s'aligner avec le champ électrique.

Dans ce cas, la molécule doit présenter obligatoirement un moment dipolaire permanent ou induit. Le champ électrique oscillant $2,45 \cdot 10^9$ fois par seconde, génère un échauffement intense qui atteint $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ et l'énergie électrique, est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles.

Celle-ci est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interaction entre molécules (forces de liaison par pont hydrogène, forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction ainsi produite, naît le dégagement de chaleur (Fig III.7) [5].

Le deuxième mécanisme, la conduction ionique contribue aussi au chauffage par micro-ondes. Si les ions se meuvent dans la solution sous l'influence d'un champ électrique appliqué, la chaleur sera générée par pertes frictionnelles qui dépendent de la taille, la charge, la conductivité des ions en solution et leurs interactions avec le solvant [1].

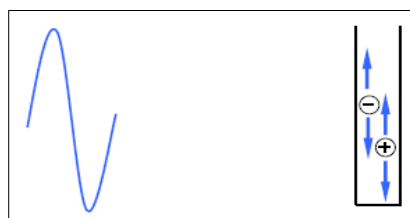


Figure III.7 : Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage.

6. Avantages de chauffage sous micro-ondes

Il découle, pour le chimiste, quatre avantages principaux :

- ✓ Sa rapidité,

- ✓ Une absence d'inertie (seul le produit est chauffé),
- ✓ Sa facilité d'utilisation (régulation précise de puissance, de temps de réaction),
- ✓ Un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse.

7. Réacteurs micro-ondes

Il existe deux types de réacteurs micro-ondes : les réacteurs micro-ondes multimodes et les réacteurs micro-ondes monomodes [9].

7.1. Les réacteurs multimodes

Sont composés d'un ou plusieurs magnétrons qui génèrent le rayonnement micro-ondes. L'onde se réfléchit sur les parois du four et forme ainsi un champ réparti de façon hétérogène dans la cavité (Fig III.8). Dans le cas des fours à micro-ondes domestiques, la puissance émise est constante mais le temps d'impulsion va varier selon la puissance voulue par la consigne (fonctionnement séquentiel). Ce type de réacteur a aussi son application en laboratoire, mais la puissance est dans ce cas variable selon la nécessité et délivrée de façon continue (exemple : réacteur micro-ondes Milestone Ethos One®).

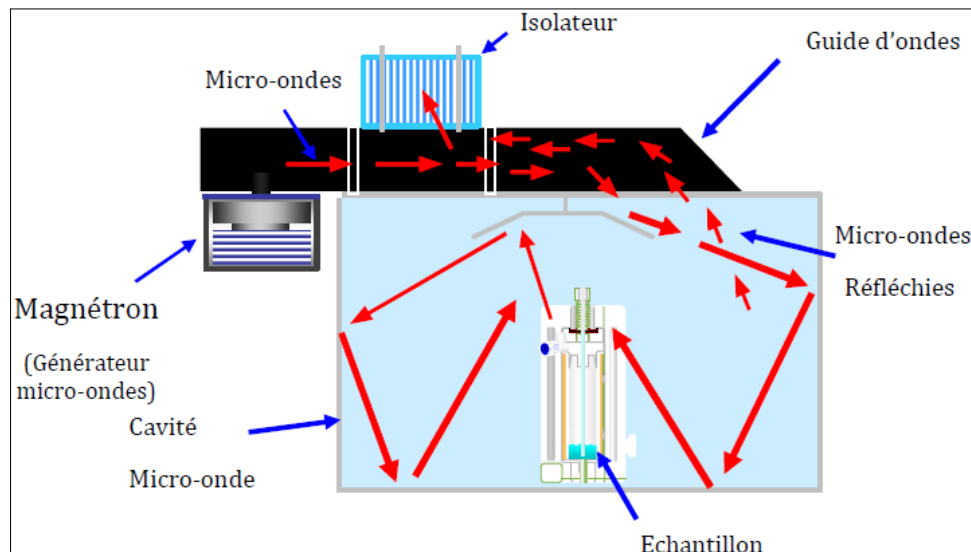


Figure III.8 : Principe d'un réacteur micro-ondes multimode.

7.2. Les réacteurs monomodes

Sont aussi constitués d'un magnétron émetteur des micro-ondes, mais cette fois elles sont focalisées sur l'échantillon à irradier par l'intermédiaire d'un guide d'onde. Cependant, pour que le chauffage soit homogène, il est nécessaire que la hauteur de l'échantillon soit inférieure ou égale aux dimensions du guide d'onde (Fig III.9). De plus, ce type de réacteur permet de réguler la puissance selon les besoins.

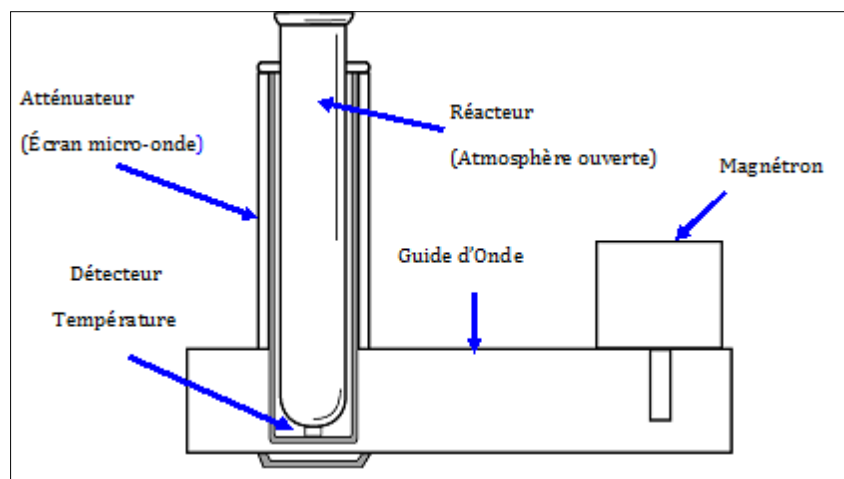


Figure III.9 : Représentation d'un réacteur micro-ondes monomode.

8. Applications de la technologie micro-ondes

- ✓ La synthèse des hétérocycles par chauffage micro-ondes a connu un développement remarquable vu leur utilisation dans le domaine de la synthèse de nouveaux médicaments en chimie pharmaceutique.
- ✓ On peut citer la synthèse des composés naturels et leurs analogues, les alcaloïdes, et les stéroïdes. C'est une nouvelle voie prometteuse qui a reçu l'attention des chercheurs ces dernières décennies.
- ✓ Ainsi une autre application de cette technique dans la synthèse des molécules à haut pouvoir inhibiteur de la protéase ; malaria plasepsin, VIH-1protease, serine protéase, Cystéine Protéase, Métallo Protéase ; est le témoin des avancées dans le domaine de la chimie médicinale.
- ✓ Sun et coll [10] ont reporté que l'hydrolyse de la biomolécule d'ATP (adénosine diphosphate) sous irradiation micro-ondes était 25 fois plus rapide qu'avec un chauffage classique.
- ✓ **L'extraction liquide-liquide par micro-ondes, présente un large champ d'application en chimie verte [11,12].**

Références

- [1]: M. E. Lucchesi. Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles. Thèse de Doctorat. Université de la Reunion, France, 2005.
- [2]: C. Leonelli, P. Veronesi, G. Cravotto. Microwave assisted extraction: An introduction to dielectric heating. In Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice, Food Engineering Series, New York, Chemat F, Cravotto G (Eds), 1-14, 2013.
- [3]: Z. Huma. Microwave Hydro-diffusion and gravity: a novel technique for antioxidants extraction. Thèse de Doctorat. Université d'Avignon et des pays de Vaucluse, France, 2010.
- [4]: P. C. Veggie. A Fundamentals of Microwave Extraction In Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice, Food Engineering Series, New York, Chemat F, Cravotto G (Eds), 15-52, 2013.
- [5]: F. Chemat, M. E. Lucchesi. Extractions assistées par micro-ondes des huiles essentielles et des extraits aromatiques. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 20, 77-99, 2005.
- [6]: A. Farhat. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes : conception, optimisation et application. Thèse de doctorat. Université d'Avignon et des pays de Vaucluse, France, 2010.
- [7]: B. A. Roberts, C. R. Strauss. Scale-Up of Microwave-Assisted Organic Synthesis. In: Microwave Assisted Organic Synthesis, Oxford, UK, Jason P. Tierney and Pelle Lidström (Eds), 237-271, 2007.
- [8]: M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg. Microwave-Accelerated Homogeneous Catalysis in Organic Chemistry. Journal of Accounts of Chemical Research, 35, 717-727, 2002.
- [9]: P. Lidström, J. Tierney, B. Watheyb, J. Westmana. Microwave assisted organic synthesis-a review. Journal Tetrahedron 57, 9225-9283. 2001.
- [10]: M. Matsuzawa, S. Togashi, S. Hasebe. Isothermal Reactor for Continuous Flow Microwave-Assisted Chemical Reaction. Journal of Thermal Science and Technology 7(1), 58-74, 2012.
- [11]: N. E. Leadbeater, J. R. Schmink. Use of a scientific microwave apparatus for rapid optimization of reaction conditions in a monomode function and then substrate screening in a multimode function. Journal Tetrahedron, 63, 6764-6773, 2007.
- [12]: V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov . The Mannich reaction in the synthesis of N,S-containing heterocycles. 7. Effective one-pot synthesis of derivatives of spiro[3,5,7,11-tetraazatricyclo-[7.3.1.0^{2,7}]tridec- 2-ene-13,4'-piperidine]. Journal Chemistry Heterocyclic Compounds, 43(11), 1455-1459, 2007.

Chapitre IV

Généralités

sur

les tensioactifs

1. Introduction

Parmi tous les tensioactifs connus jusqu'aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Ses premiers utilisateurs auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C (*Jules César*). Ils en fabriquaient les pains à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel connu actuellement, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, il servait de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen- Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et ne deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XX^{ème} siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekala», fut créé en Allemagne. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes. Ces derniers, sont donc relativement récents [1].

2. Définition d'un tensioactif

Un certain nombre de substances ou molécules, une fois dissoutes dans un solvant, tendent à se concentrer à la surface ou à l'interface entre deux phases et affectent, par conséquent, la tension de surface du solvant. De telles molécules sont dites **tensioactifs** [2].

D'où la définition : un tensioactif, appelé aussi **surfactif** ou **agent de surface**, est une molécule amphiphile d'origine naturelle ou synthétique (Fig IV.1) dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes et d'affinités opposées. Sa molécule présente une longue chaîne hydrophobique (Chaîne hydrocarbonée) et un petit groupe hydrophile chargé ou polaire.

La structure type est du genre R-X où R désigne la chaîne hydrocarbonée qui peut compter 8 à 18 atomes de carbone, et X signifie le tête polaire ou ionique du groupe [3].

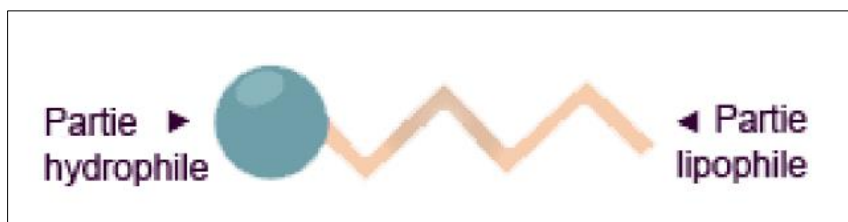


Figure IV.1 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

3. Classification des tensioactifs

La plus commune est celle qui se base sur la nature des têtes polaires, "partie hydrophile" de ces molécules, car elle donne la meilleure façon de les caractériser. On distingue ainsi quatre classes de tensioactifs : les anioniques, les cationiques, les amphotères et les non-ioniques [4].

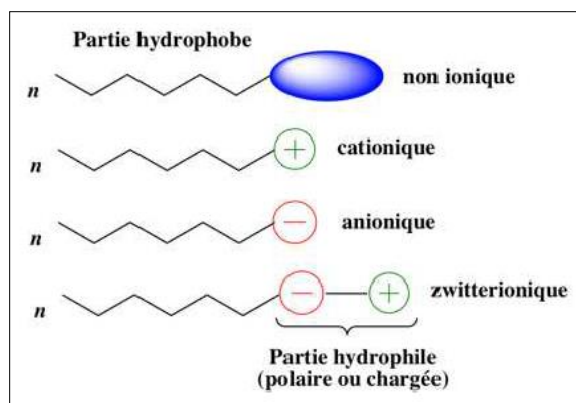


Figure IV.2 : Différentes classes des tensioactifs.

3.1. Tensioactifs cationiques

Ils se caractérisent par un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement (un cation organique tensioactif et un anion de faible masse moléculaire) [5]. Leur grande majorité sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire [6]. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications particulières faisant appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats, biologiques ou inertes, possédant une charge négative. La figure IV.3 expose un exemple de tensioactif cationique [7].

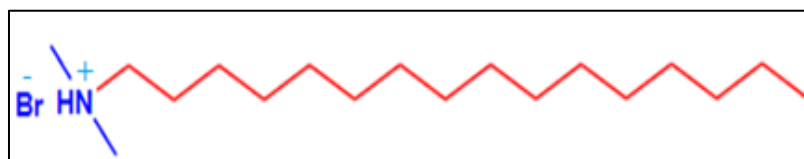


Figure IV.3 : Bromure de Cetyltriméthylammonium.

3.2. Tensioactifs anioniques

Ce sont les plus utilisés en raison de leurs bonnes propriétés détergentes avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive [8].

Ils se dissocient en un anion et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Dans cette catégorie, on rencontre des détergents synthétiques comme les alkylbenzènesulfonates, les savons tels que les sels de sodium d'acides gras, des agents moussants comme le laurylsulfate [5]. La figure IV.4 représente un exemple de tensioactif anionique.

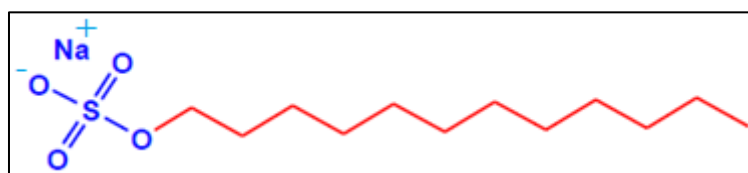


Figure IV.4 : Dodécyl sulfate de sodium.

3.3. Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative tel que les aminoacides, bétaines, ...etc [9]. Ce type peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés [10]. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en donnant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides [11]. La figure IV.5 représente un exemple de tensioactif amphotère.

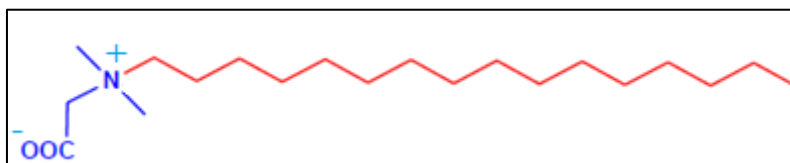


Figure IV.5 : Bétaine.

3.4. Tensioactifs non ioniques

Ce type ne s'ionise pas en solution aqueuse, la tête polaire n'est pas chargée mais possède un moment dipolaire non nul. Cette catégorie d'amphiphile a suscité beaucoup d'intérêts. Ces composés agissent à de plus faibles concentrations que les tensioactifs ioniques [2].

Ils sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale [5].

La plupart des composés non ioniques sont obtenus par la fixation d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés dotés d'atomes d'hydrogène réactifs. L'oxyde d'éthylène conduit à des produits hydrophiles, solubles dans l'eau alors que l'oxyde de propylène (moins réactif) conduit à des composés hydrophobes, insolubles dans l'eau [12].

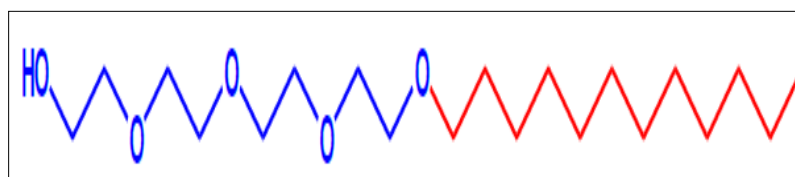


Figure IV.6 : Polyoxyéthylène-4-lauryl éther.

4. Propriétés des tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non polaires sont des molécules qui ont une capacité de se structurer dans un solvant donné en fonction de différents paramètres [13].

La structure particulière des tensioactifs leur confère deux propriétés fondamentales responsables pratiquement de toutes les propriétés du système qui les contient : l'adsorption

aux surfaces ou interfaces, et l'association polymoléculaire sous forme de micelles ou autres structures [14].

4.1. Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces déterminant alors un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique.

En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part. Ces deux facteurs provoquent habituellement un abaissement de la tension superficielle du solvant. De plus, les surfactants modifient non seulement les propriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces (Fig IV.7) [13,15].

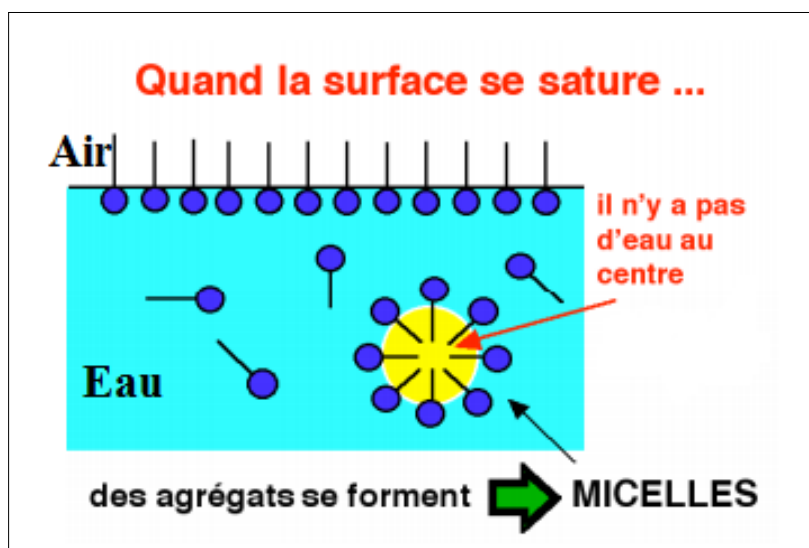


Figure IV.7 : Adsorption des molécules de tensioactifs à l'interface air/eau.

4.2. Phénomène de micellisation

La structure amphiphile des molécules tensioactives cause une très forte tendance à migrer aux interfaces de la solution.

Dans un milieu aqueux, si on ajoute une substance soluble, on observe une variation positive ou négative de la tension de surface de ce dernier. Un tensioactif engendre une diminution de la tension superficielle (Fig IV.8) par un effet d'un film monomoléculaire constitué entre deux phases non miscibles par les molécules tensioactives (Fig IV.9) [14].

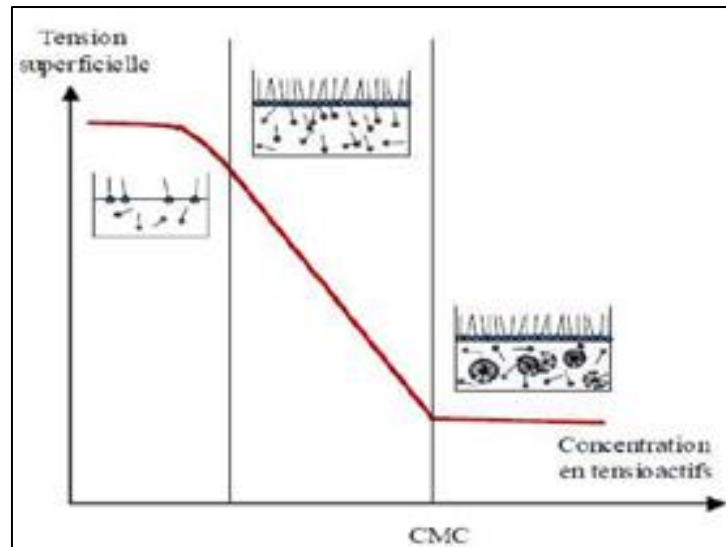


Figure IV.8 : Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif.

Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, les molécules de surfactants s'organisent préférentiellement à la surface de l'eau de façon à former une monocouche compacte. Puis après une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), l'interface est saturée en molécules tensioactives qui s'arrangent pour adopter la conformation la plus stable en formant des micelles [14].

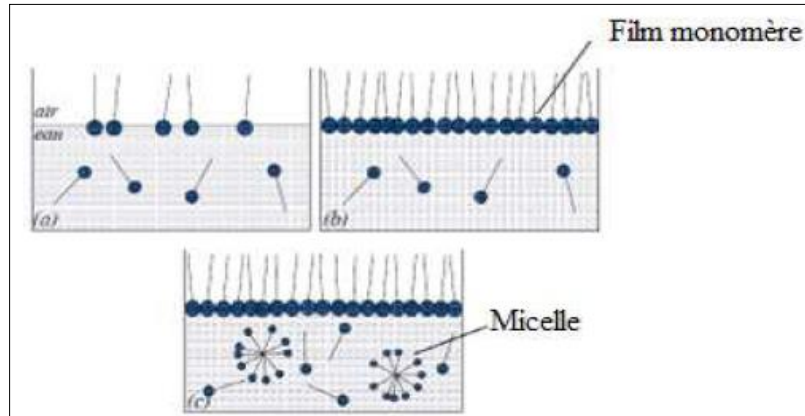


Figure IV.9 : Comportement des surfactants en milieu aqueux.

4.3. Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse (Fig IV.10). C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution [5].

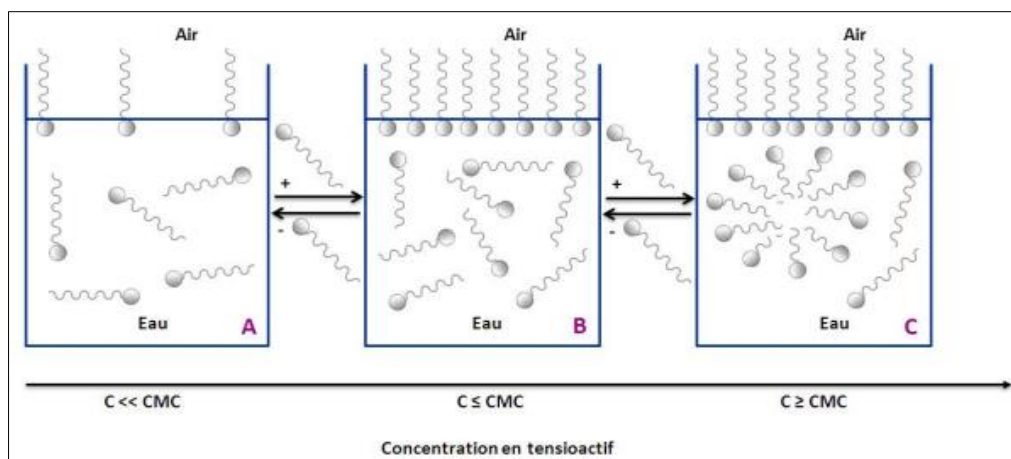


Figure IV.10 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration.

Les concentrations micellaires critiques des tensioactifs non ioniques sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ [16].

Par ailleurs, il existe deux types de micelles (Fig IV.11) : directes et inverses. Les premières se forment en solution aqueuse, les groupes polaires sont à l'extérieur de la micelle en contact avec l'eau et les chaînes hydrocarbonées restent isolées dans l'agrégat. Les deuxièmes se forment quand certains surfactants sont dissous dans des liquides non polaires, leur partie hydrocarbonée est dirigée vers le solvant et les groupes polaires sont à l'intérieur des micelles [14].

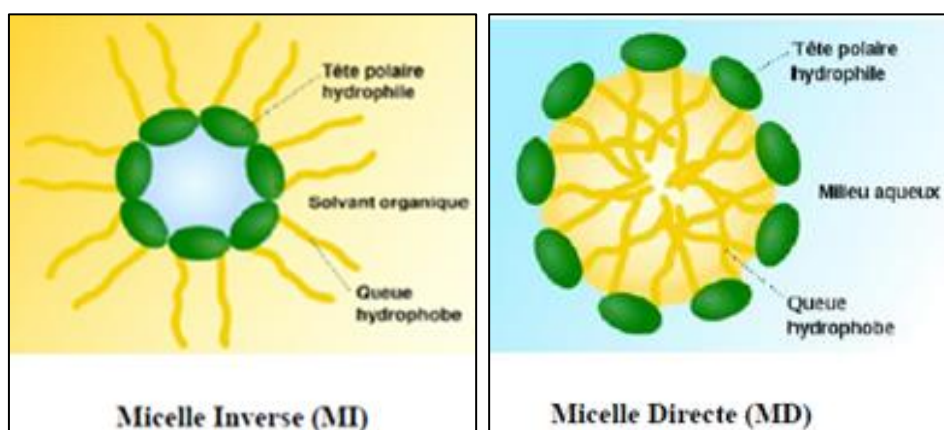


Figure IV.11 : Types de micelles.

4.4. Rapport hydrophile-lipophile (HLB)

Selon Griffin [17], le HLB, compris entre 1 et 20 permet de décrire la polarité des différentes molécules de tensioactifs (Fig IV.12). Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule : elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile.

Par conséquent une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu soluble alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces pour détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification. Il est nécessaire de préciser que le HLB est déterminé à une température donnée et qu'il peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent [5].

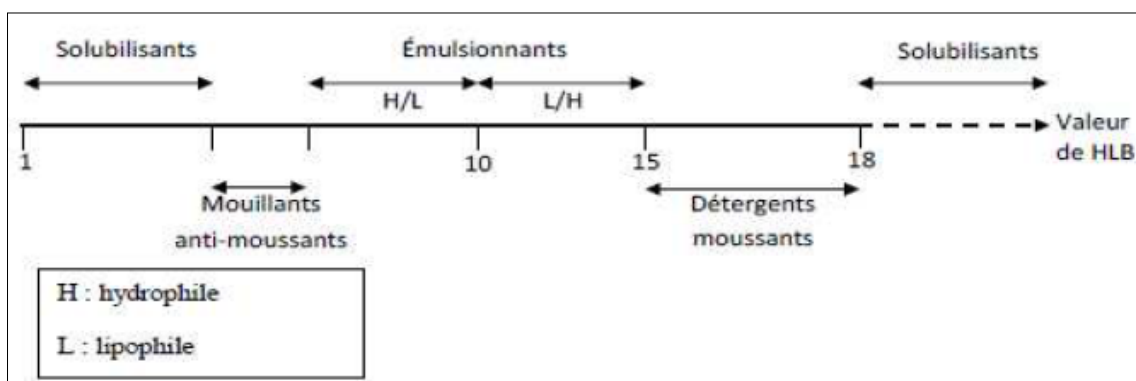


Figure IV.12 : Classification des surfactants selon leur HLB.

4.5. Morphologie des agrégats

Selon l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles, les tensioactifs s'auto-associent pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association) modulable en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En jouant sur la structure des chaînes hydrophobe et hydrophile, et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel et enfin la température, on obtient des micelles de structures très variées (Fig IV.13) [16].

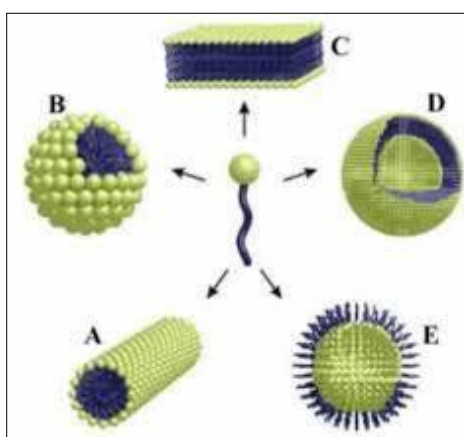


Figure IV.13 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

4.6. Point de trouble

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés. La plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau à "basses" températures. La solution obtenue est isotrope et la structure des agrégats dépend de la concentration en tensioactif. Cette solution devient trouble au-delà d'une certaine température appelée point de trouble [18]. A l'équilibre, la solution se sépare en deux phases : une phase riche en tensioactifs, appelée coacervat, et une autre aqueuse dite diluée dans laquelle la concentration en tensioactifs est proche de la CMC (Fig IV.14).

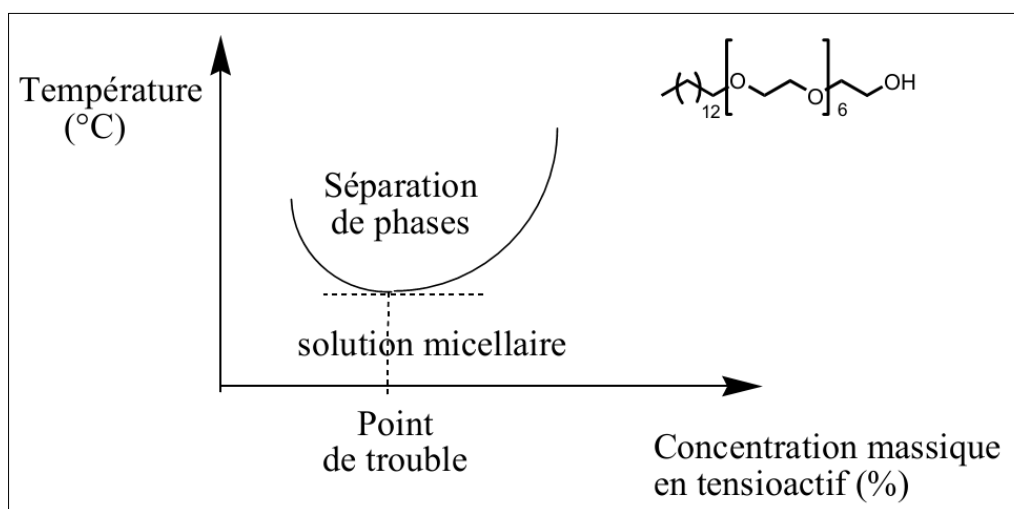


Figure IV.14 : *Diagramme de phase d'un système eau/tensioactif non ionique.*

Le phénomène de point de trouble est généralement attribué à un mécanisme de déshydratation des têtes polaires du tensioactif non ionique polyéthoxylé. A basse température, ces têtes polaires sont solubles dans l'eau grâce aux liaisons hydrogène qu'elles créent avec elle par l'intermédiaire de leurs fonctions éther. Chaque tête polaire est hydratée par plusieurs molécules d'eau [19]. A plus haute température, l'augmentation des interactions attractives provoque la séparation des phases.

4.7. Biodégradabilité

Les tensioactifs sollicités dans des applications spécifiques doivent répondre aux normes de législation des produits chimiques et aux critères imposés par leur domaine d'application. Ils doivent également répondre aux impératifs de biodégradabilité et de toxicité.

Sur les possibilités de biodégradation des tensioactifs, on distingue deux stades :

- La biodégradation primaire, qui correspond à une biodégradation partielle de la structure moléculaire de la substance conduisant à la perte d'une ou des propriétés caractéristiques ;

- La biodégradabilité ultime, qui correspond à une biodégradation complète de la structure moléculaire avec formation de dioxyde de carbone, d'eau, de dérivés minéraux, ou de constituants des micro-organismes.

Aujourd'hui, la réglementation relative à la biodégradabilité des tensioactifs est régie par plusieurs directives afin d'éviter des effets défavorables sur le plan de la santé et de l'environnement. Cependant, de nouvelles directives plus strictes devraient être mises en place en vue d'un élargissement de leur champ d'application et d'un renforcement des critères environnementaux [13].

5. Applications des tensioactifs non-ioniques

Ils sont utilisés dans tous les domaines industriels (tableau IV.1), de la détergence domestique aux textiles, dans les préparations pharmaceutiques et dans l'agriculture. Leurs bonnes propriétés toxicologiques, leur position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur, leur facilité d'approvisionnement, leur bon rapport coût/efficacité, la large variété des produits disponibles, leur compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs et l'importance de leurs propriétés physico-chimiques sont à l'origine de leur emploi toujours croissant [13].

Leur stabilité, et de leur faible toxicité ont font des émulsifiants et des détergents très prisés. Le tableau IV.1 récapitule quelques applications.

Tableau IV.1 : Principaux secteurs d'application utilisant des émulsions [5].

Secteur d'application	Exemples
Cosmétique	Shampoings, crèmes, lotions.
Textile	Dégraissage, ensimage, apprêtage, encollage, impréssion, imperméabilisation.
Produits d'entretien	Cires nettoyantes.
Peintures	Emulsion alkyle, émulsion-suspension (suspo-émulsion).
Pétrole	Boues de forage.

6. Exemples de tensioactifs non ioniques

La figure IV.15 décrit quelques exemples de tensioactifs non ioniques [14].

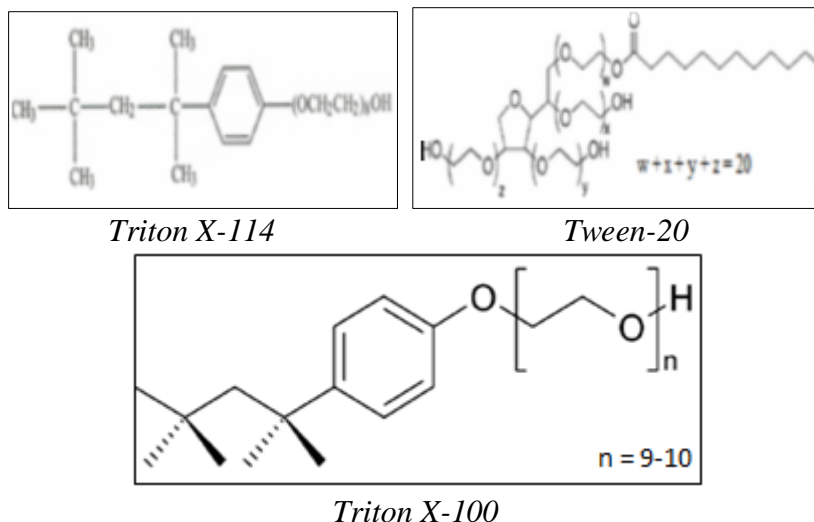


Figure IV.15 : Quelques exemples de tensioactifs non ioniques.

7. Triton X-100

Le Triton X-100 est un agent tensioactif non-ionique biodégradable se présentant sous forme de liquide visqueux. Il s'agit d'un octylphénoxy polyéthoxyéthanol dont sa structure chimique est présentée par la figure IV.16 [14]. Il se compose d'un groupe hydrophile d'oxyde d'éthylène et un autre lipophile d'octylphényl. Ses propriétés physiques sont récapitulées dans le tableau IV.2.

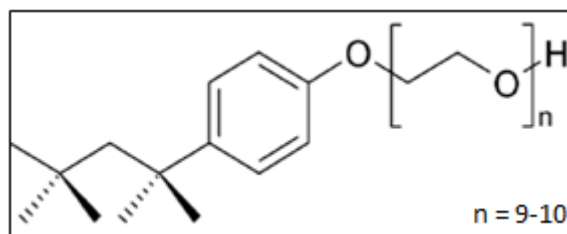


Figure IV.16 : Structure du polyéthylène glycol tert-octylphényl éther (Triton X-100).

Tableau IV.2 : Différentes propriétés du Triton X-100 [20].

Forme	Liquide visqueux	Point d'ébullition	>200°C
Couleur	Incolore à jaunâtre	Température d'inflammation	Non disponible
Odeur	Faible	Point d'éclair	251°C
pH à 10g/L H ₂ O (20°C)	6-8	Pression de vapeur (20°C)	<0,01 hPa
Point de fusion	Non disponible	Densité de vapeur relative	>1
Point de solidification	6°C	Densité (20°C)	1,07g/cm ³
Point de trouble	65°C	HLB	13,5

Références

- [1]: F. Taieb Brahim, M. Belkadi, A. A. Othman. Synthesis of nonionic surfactants with azole ring bearing N-glycosides and their antibacterial activity. *Arabian Journal of Chemistry* 10(2), S1690-S1698, 2017.
- [2]: M. Naous. Effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés physico-chimiques d'un système mixte de tensioactifs. Mémoire de Magister. Université Ahmed Ben Bella d'Oran-1, Oran, Algérie, 2010.
- [3]: M. A. Bezerra, M. A. Zezzi Arruda, S. L. Costa Ferreira. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review. *Journal of Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4), 269-299, 2005.
- [4]: C. Onesippe. Etude des systèmes polyélectrolytes / tensioactif en phase aqueuse et à l'interface liquide / gaz. Application à l'élaboration de micro-capsules. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II, France, 2005.
- [5]: H. Demissie, R. Duraisamy. Effects of electrolytes on the surface and micellar characteristics of Sodium dodecyl sulphate surfactant solution. *Journal of Scientific and Innovative Research*, 5(6), 208-214, 2016.
- [6]: A. Chaterbache. Etude et synthèse de composés tensioactifs à base de souches naturelles et obtention de détergents industriels biodégradables. Mémoire de Magister. Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2007.
- [7]: H. Hadj youcef. Synthèse de bases de schiff polydentées, étude de leurs propriétés complexantes et extractantes en présence de tensioactifs, vis-à-vis du nickel (II), cuivre (II) et fer (III). Thèse de Doctorat. Université USTO-MB, Oran, Algérie, 2015.
- [8]: V. Neto. Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire Limoges. Thèse de Doctorat. Université Limoges, France, 2007.
- [9]: I. Hagarová, M. Urik. New Approaches to the Cloud Point Extraction: Utilizable for Separation and Preconcentration of Trace Metals. *Journal Current Analytical Chemistry*, 12(2), 87-93, 2016.
- [10]: R. Gürkan. Surfactant Enhanced-Spectrophotometric Determination of Uranium (VI) at Trace Levels by Using Eriochrome Black T as a Chelating Agent. *Journal Eclética Química*, 36(3), 37-46, 2011.
- [11]: M. Benzine. Synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux, application à l'extraction liquide-liquide. Mémoire de Magister. Université Es-Sénia d'Oran, Oran, Algérie, 2007.
- [12]: Z. Talbi. Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques. Thèse de Doctorat. Université USTO-MB, Oran, Algérie, 2017.

- [13]: M. Agach. Synthèse et étude des propriétés structurales, physicochimiques et fonctionnelles d'Oligo esters tensioactifs branchée à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol. Thèse de Doctorat. Université Lille1, France, 2012.
- [14]: A. Sadri. Effet de la nature de la chaîne hydrophobe sur les propriétés d'un système mixte non-ionique fluoré / cationique. Mémoire de Magister. Université Ahmed BenBella d'Oran -1, Oran, Algérie, 2009.
- [15]: Y. J. Belsem, K. Debbabi, R. Naejus, C. Damas, R. Coudert, A. Baklouti. Evaluation des propriétés tensioactives d'une série de f-alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés. Journal de la Société Chimique de Tunisie, 11, 109-117, 2009.
- [16]: S. Abel. Micelles inverses d'AOT et de C₁₂E₄ : Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire. Thèse de Doctorat. Université de Paris VI Pierre et Marie Curie, France, 2007.
- [17]: N. Benyahia. Séparation de Bi (III) et Pb (II) par membrane liquide émulsionnée, Optimisation et modélisation du procédé. Thèse de Doctorat. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. Algérie, 2015.
- [18]: H. Watanabe, H. Tanaka. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Journal Talanta, 25(10), 585-589, 1978.
- [19]: M. Benmansour. Séparation et pré-concentration du Pb (II) et du Cu (II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Mémoire de Magister. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2012.
- [20]: H. H. Paradies. Shape and size of a nonionic surfactant micelle. Triton X-100 in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry, 84(6), 599-607, 1980.

Chapitre V

Généralités

sur

les liquides ioniques

1. Introduction

Les solvants organiques, très efficaces pour les réactions chimiques, sont aussi pour un grand nombre d'entre eux, inflammables, volatils et pour certains, toxiques. De ce fait, l'industrie chimique est souvent désignée pour sa participation à la pollution environnementale. Ceci dit, de nouveaux solvants avec des propriétés attrayantes (dissolution de nombreux composés, stabilité thermique et chimique, bonne conductivité électrique, viscosité raisonnable, faible tension de vapeur, haute conductivité thermique...etc), ont été envisagés

Les scientifiques et les ingénieurs ont travaillé à l'avancement de la préparation et des applications du liquide ionique afin qu'il puisse offrir une gamme d'options aux industriels cherchant à minimiser l'impact environnemental de leurs processus de traitement chimique et de leurs coûts de traitement [1].

Les liquides ioniques permettent une récupération aisée des produits de réaction par distillation, sans dégradation ni perte de solvant contribuant ainsi à la diminution des pollutions atmosphériques et au possible recyclage de solvants, pour ainsi dire leur appartenance à la catégorie dite de la chimie verte [2].

Depuis une vingtaine d'années, l'intérêt pour les liquides ioniques (LIs) connaît un essor considérable (Fig V.1) [3].

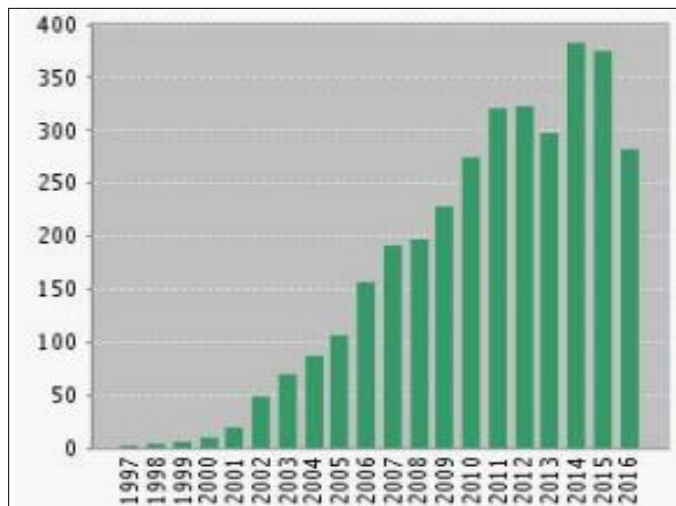


Figure V.1 : Nombre de publications entre 1997 et 2016 concernant le sujet "ionic liquids in organic synthesis" dans Web of Science.

2. Définition des liquides ioniques

Ionic Liquid en anglais, ils sont des molécules chimiques formées uniquement d'espèces ioniques à faible température de fusion, généralement inférieur à 100°C, arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau [4]. Ils sont constitués d'un cation (le plus souvent organique) associé à un anion (organique ou non) et les combinaisons cations/anions

possibles sont très nombreuses. Constitués essentiellement des cations ammoniums, sulfoniums et phosphoniums, ils sont en majorité, liquides à la température ambiante (RTIL : Room Temperature Ionic Liquid) [6,7]. Les études développées dans les années 1980 ont été essentiellement focalisées sur ceux à base d'imidazolium et de pyridinium à usage courant jusqu'à présent. Associés aux chlorures d'aluminates ou des halogénures, on les nomme liquides ioniques de première génération avec des applications limitées vue la stabilité en présence d'air et d'eau. Par simple métathèse d'anions, on peut accéder aux liquides ioniques de seconde génération (1990), avec des anions plus élaborés tels que le tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-), le thiocyanate (SCN^-), le dicyanamidure ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), le triflate (OTf^-), le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure (NTf_2^-), ... etc [7].

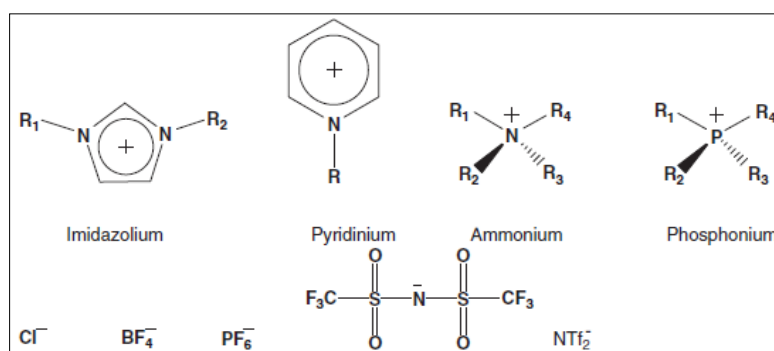


Figure V.2 : Structures de cations communs et anions d'un liquide ionique.

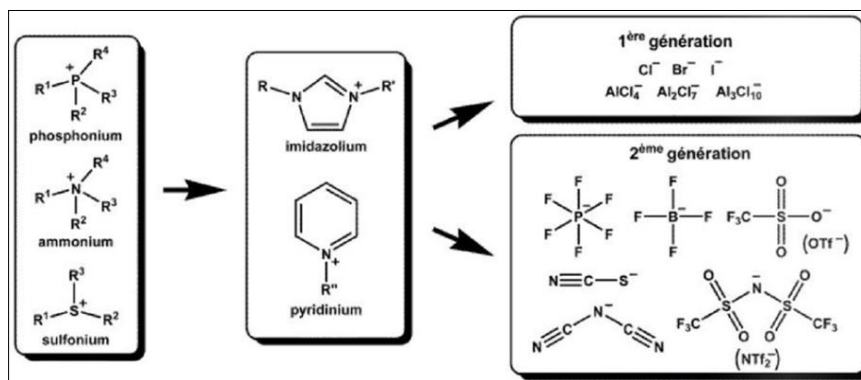


Figure V.3 : Association d'un cation et d'un anion formant les liquides ioniques de 1^{ère} et 2^{ème} génération $R^1, R^2, R^3, R^4, R, R', R''$ des groupements alkyles.

Enfin, l'aube du 21^{ème} siècle a connu la naissance d'une nouvelle classe de liquides ioniques sous l'acronyme anglophone « TSIL » (Task-Specific Ionic Liquid). Dans ce dernier cas, les liquides ioniques étaient fonctionnalisés par une molécule de thiourée (ou bien des dérivés) greffée sur la chaîne alkyle du cation, tandis que le liquide ionique était pourvu d'un anion PF_6^- afin de le rendre hydrophobe et immiscible vis-à-vis de la solution aqueuse (Fig V.4) [8]. Ils ont notamment été utilisés pour l'extraction d'actinides contenus dans l'eau, ainsi que l'extraction de mercure ou de cadmium en solution aqueuse [9].

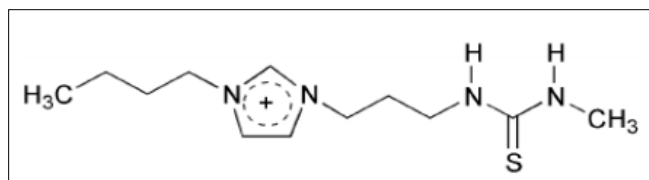


Figure V.4 : Structure d'un cation dialkylimidazolium fonctionnalisé avec une molécule de thiourée pour l'obtention d'un TSIL.

Récemment, beaucoup de travaux ont tenté d'estimer leur toxicité. Certaines questions importantes telles que le cycle de vie d'un liquide ionique, la pureté, la stabilité, la biodégradabilité et la régénération ont été intensément étudiés. De plus en plus, les liquides ioniques devenant disponibles dans le commerce, montrent les perspectives prometteuses dans des applications diverses comprenant la catalyse, la science des matériaux et la technologie de séparation, etc... [10,11].

3. Structure des liquides ioniques

Les plus classiques, généralement caractérisés par leurs volumes et leurs dissymétries, sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums. Les systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore les alkylpyrrolidiniums, constituent la base de nombreux liquides ioniques. Les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (Fig V.5) sont les plus prisés. En outre, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment ceux portant des groupements amines, alcools ou éthers, acides carboxyliques ou esters, thiols, vinyl et allyl, alcynes ou encore nitriles. Des cations chiraux ont également été synthétisés [12].

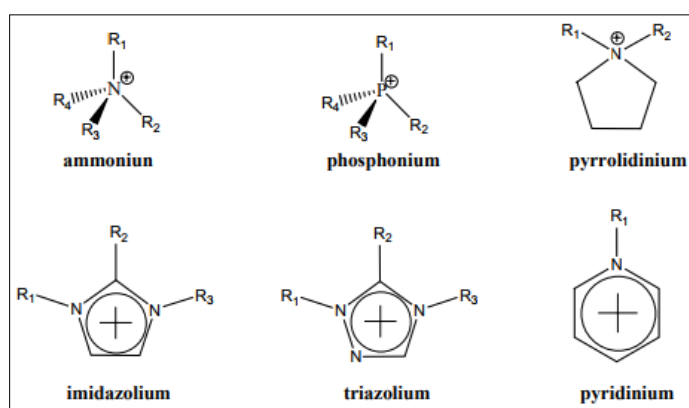


Figure V.5 : Cations des liquides ioniques.

Les anions mis en œuvre sont inorganiques ou organiques (tableau V.1). Les tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-), très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques, sont à la base

de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux, ou des anions fonctionnalisés par des nitriles, des hydroxyborates ou des bases de Lewis. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [13].

Tableau V.1: Exemple d'anions des liquides ioniques.

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- (= \text{OTs})$
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	CF_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	$\text{CF}_3\text{SO}_3^- (= \text{OTf})$
$\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^- (= \text{NTf}_2^-)$
CuCl_2^- , AuCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^-	BR_4^- , R_3BOH^-

4. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques

La dénomination des cations imidazolium ($\text{R}_1 \text{ R}_2 \text{ R}_3 \text{ IM}$) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

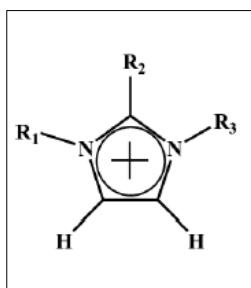


Figure V.6 : Imidazolium.

Tableau V.2: Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.

Nom du cation	Acronyme	R_1	R_2	R_3
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH_3	H	C_2H_5
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH_3	H	C_4H_9
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH_3	H	C_6H_{13}
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH_3	H	C_8H_{17}
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH_3	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C_4H_9	H	C_4H_9
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH_3	CH_3	C_4H_9

Les anions bis(trifluorométhanesulfonyl) imides et trifluorométhylsulfonate seront désignés par NTf_2^- et OTf^- respectivement [14].

5. Synthèse des liquides ioniques

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques sont très attrayantes : elles dépendent fortement de la nature de la paire anion-cation.

Leur synthèse s'effectue en deux étapes :

1. La quaternisation du noyau imidazole ;
2. L'échange d'anion.

La première est une réaction de quaternarisation visant le cation souhaité ; et la seconde, un échange d'anions. Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coût, l'anion souhaité sous forme d'halogénure [15].

6. Purification des liquides ioniques

Les étapes de purification (séparation, filtration, lavage, séchage...) font une suite obligatoire de leurs synthèses. En effet, les liquides ioniques sont souvent légèrement colorés à cause de la formation d'impuretés dont l'origine n'a pas encore été clairement démontrée. Leur élimination se fait par adsorption sur du charbon actif, de l'alumine (neutre ou acide) ou de la silice [16].

7. Propriétés des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physico-chimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée : facilité de préparation, haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend ininflammables [16].

✓ Grande stabilité thermique

Les liquides ioniques possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand [16]. Ils se décomposent à une température comprise généralement entre 350°C et 450°C [17].

✓ Point de fusion faible

Paramètre essentiel pour un liquide ionique, de nombreuses études montrent que la valeur du point de fusion dépendrait à la fois du cation et de l'anion. L'augmentation de la taille des ions entraîne une diminution de l'attraction coulombienne dans le sel et donc une diminution du point de fusion [17]. Cependant, selon la structure du liquide ionique, d'autres facteurs

peuvent influencer le point de fusion : longueur de la chaîne alkyle portée par l'hétéroatome (N, P ou S), ramifications des chaînes alkyles, ...etc [16].

✓ Densité

Les liquides ioniques (LIs) sont généralement plus denses que l'eau, avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. Pour le 1-Méthyl-3-octylimidazolium tétrafluoroborate OMIImBF₄, elle est très proche de celle de l'eau (1,08 à 25 °C) [18].

Pour un anion fixé, l'augmentation de la chaîne alkyle du cation diminue la densité [17]. Contrôlée par la nature de l'anion, elle augmente linéairement lorsque la température diminue [19].

Et, pour un cation donné, une synthèse de différentes mesures montre que l'augmentation de la densité suit l'ordre Cl⁻ > CH₃SO₃⁻ ≈ BF₄⁻ > CF₃CO₂⁻ > C₃F₇CO₂⁻ > NTf₂⁻ [18].

✓ Viscosité plus ou moins importante

Les liquides ioniques présentent des viscosités relativement importantes par rapport à celles des solvants utilisés traditionnellement dépendant fortement de la nature de l'anion et du cation formant le liquide ionique [20].

A anion constant, la viscosité augmente si la chaîne latérale sur le cation augmente [21]. Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes. Elles diminuent dans l'ordre Cl⁻ > [PF₆]⁻ > [BF₄]⁻ > [TFSI]⁻ pour les anions et pyrroldinium > imidazolium pour les cations [22].

✓ Solubilité dans l'eau variée

Certains liquides ioniques sont solubles dans l'eau tandis que d'autres sont totalement immiscibles. La plupart sont solubles dans le chloroforme, l'acétonitrile, le méthanol et l'acétone [23].

✓ Conductivité intéressante

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [15].

Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium

Des propriétés physiques pour quelques liquides ioniques, à température ambiante, sont récapitulées dans le tableau V.3

Tableau V.3 : Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante [15].

Liquide ionique	Point de fusion (°C)	Densité (g.mL ⁻¹)	Viscosité (cP)	Température de décomposition (°C)
1-Butyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	10	1,373	450	349
Tetrafluoroborate	-81	1,208	219	403
Trifluoroacetate		1,209	73(20°C)	
Trifluoromethanesulfonate	16	1,290	90(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,429	52	
Octylsulfate		1,064	34	
1-Ethyl-3-methylimidazolium				
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-39	1,470	37	
Trifluoromethanesulfonate	-9	1,390	45(20°C)	
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Tetrafluoroborate	6	1,248 (20°C)	67(20°C)	
Ethylsulfate		1,238	98	
1-Hexyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,377	71	
Hexafluorophosphate	-61	1,304	585	376
Tetrafluoroborate	-82	1,208	314	
1-Octyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-86	1,310	87	>300
Tetrafluoroborate	-79	1,110	439	
Hexafluorophosphate	-70	1,238	682	

8. Liquides ioniques et extraction

Projetant pour de nouveaux systèmes d'énergie, dans le domaine de l'électrochimie, les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'année. Un grand intérêt s'est avéré dans la synthèse organique et la catalyse pour ces nouveaux milieux. Plus récemment, on a tenté de mettre en évidence leurs intérêts dans les procédés d'analyse, et plus particulièrement, les sciences séparatives : la chromatographie en phase gazeuse et liquide et l'extraction liquide-liquide [24], comme le montre la figure V.7 suivante :

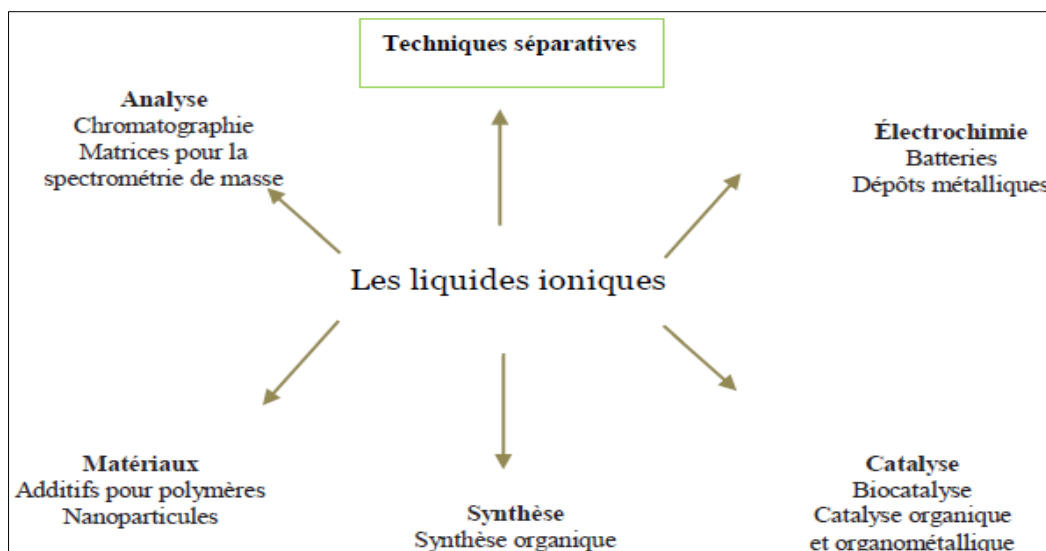


Figure V.7 : Principales applications des liquides ioniques.

Les premiers travaux utilisant les liquides ioniques conduits par *Dai et coll* [25] ont été les pionniers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du BMIM[PF₆] et BMIM[NTf₂] dans l'extraction du strontium avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent extractant. De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...) (*Chun et coll* [26]). De nombreuses extractions de composés organiques, *Chiyang et coll* [27] ont utilisé du BMIM[Cl] pour séparer la testostérone et l'épitéstostérone à partir de la solution aqueuse après l'addition d'un sel. Les pourcentages d'extraction (allant de 85% à 90%) ont montré que ces valeurs dépendaient de la nature du sel. Un meilleur rendement a été obtenu pour le système BMIM[Cl] /K₂CO₃; par contre, les rendements d'extraction diminuaient pour le système BMIM[Cl] /K₂HPO₄. L'extraction des protéines en présence d'une série de liquides ioniques avec une efficacité de 75-98% et ne variant que légèrement avec la longueur de la chaîne alkyl (butyl, hexyl ou octyl) du liquide ionique, a été l'objet des travaux de *Yuanchao et coll* [28].

Dernièrement, l'utilisation de solutions aqueuses micellaires dans le domaine de la science de la séparation n'a cessé de croître. Les propriétés physiques et chimiques uniques des liquides ioniques en font une singularité en tant qu'additif avec des tensioactifs non ioniques pour l'extraction par point de trouble. Un procédé médié par un agent tensioactif a été adopté pour éliminer les colorants rouges de corallène utilisant le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium en tant qu'additif avec le Triton X-100 réalisé par *D. R. Bhatt, K.C. Maheria, J. K. Parikh*, [29]. L'inclusion d'une petite quantité de liquide ionique améliorait l'efficacité de l'extraction [29].

Références

- [1]: A. Dharaskar Swapnil. Ionic Liquids (A Review): The Green Solvents for Petroleum and Hydrocarbon Industries. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2(8), 80-85, 2012.
- [2]: S. Werner. Ionic Liquids in Chemical Engineering. *Journal Annual Review of Chemical and Biomolecular*, 1, 203-230, 2010.
- [3]: L. Bouchardy. Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbènes N-hétérocycliques chiraux : synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée. Thèse de Doctorat. Université Paris-Saclay, France, 2016.
- [4]: R. Hagiwara, Y. Ito. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry*, 105(2), 221-227, 2000.
- [5]: G. Cravotto, E. C Gaudino, L. Boffa, J. M. Léveque, J. Estager, W. Bonrath. Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes. *Journal of Molecules*, 13(1), 149-156, 2008.
- [6]: A. Miskiewicz, P. Ceranowicz, M. Szymczak, K. Bartus, P. Kowalczyk. The Use of Liquids Ionic Fluids as Pharmaceutically Active Substances Helpful in Combating Nosocomial Infections Induced by Klebsiella Pneumoniae New Delhi Strain, Acinetobacter Baumannii and Enterococcus Species. *International Journal of Molecular Sciences*, 19 (9), 2779, 2018.
- [7]: S. A. Forsyth, S. R. Batten, Q. Dai, D.R MacFarlane. Ionic liquids based on imidazolium an pyrrolidinium salts of tricyanomethanide anion. *Australian Journal Chemistry*, 57(2), 121-124, 2004.
- [8]: A. E. Visser, R. P. Swatoski, W. M. Reichert. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications Journal Royal Society of Chemistry*, 1, 135-136, 2001.
- [9]: A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar. Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis *Green Chemistry Letters and Reviews*, 4(1), 41-54, 2011.
- [10]: J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. He, Q. Ren. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules Journal*, 5(2), 266-268, 2004.
- [11]: B. Guezzen, M. A. Didi. Removal and analysis of mercury (II) from aqueous solution by ionic liquids. *Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques*, 7(3), 317, 2016.
- [12]: N. D. Khupse, A. Kumar. Ionic liquids: New materials with wide applications. *Indian Journal of Chemistry*, 49(A), 635-648, 2010.
- [13]: E. Jobin. Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, France, 2009.
- [14]: A. L. Rivelli, Etude thermodynamique des liquides ioniques : Applications à la protection de l'environnement. Thèse de doctorat. Université de Nancy, France, 2012.

- [15]: B. Guezzen. Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II). Thèse de Doctorat. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2014.
- [16]: M. Farlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson. Lewis base ionic liquids. *Journal Chemical Communications (RSC)*, 18, 1905-1917, 2006.
- [17]: M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Journal Analytical Chemistry*, 79(2), 758-764, 2007.
- [18]: J. J. Fox, J. L. McHarg, R. F. Gilmour Jr. Ionic mechanism of electrical alternans. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, 282, H516-H530, 2002.
- [19]: S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch. Influence of Structural Variations in 1 Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl) imides on Physical Properties of the Ionic Liquids. *Journal of ChemPhysChem*, 3(2), 161-166, 2002.
- [20]: L. C. Branco, N. Rosa, J. J. Moura Ramos. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry – A European Journal*, 8(16), 3671-3677, 2002.
- [21]: C. A. Angell, N. Byrne, J. P. Belieres. Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1228-1236, 2007.
- [22]: J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Journal of Green Chemistry*, 3, 156-164, 2001.
- [23]: L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 5192-5200, 2001
- [24]: G. Chatel. Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible. Thèse de Doctorat. Université de Grenoble, France, 2012.
- [25]: S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 8, 1201-1202, 1999.
- [26]: S. Chun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch. Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Journal of Analytical Chemistry*, 73 (15), 3737-3741, 2001.
- [27]: C. He, S. Li, H. Liu, K. Li, F. Liu. Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt. *Journal of Chromatography A*, 1082(2), 143-149, 2005.
- [28]: Y. Pei, J. Wang, K. Wu, X. Xuan, X. Lu. Ionic liquid based aqueous two-phase extraction of selected proteins. *Journal of Separation and Purification Technology*, 64(3), 288-295, 2009.

[29]: D. R. Bhatt, K. C. Maheria, J. K. Parikh . Highly efficient micellar extraction of toxic picric acid into novel ionic liquid: Effect of parameters, solubilization isotherm, evaluation of thermodynamics and design parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 338-346, 2016.

Conclusion
bibliographique

Conclusion Bibliographique

Cette étude bibliographique s'articule sur les colorants synthétiques organiques largement utilisés dans différents secteurs industriels (plus particulièrement le textile). Ils sont rejetés dans les effluents sans traitement préalable ; ce qui pose un problème lors de la décomposition de ces derniers qui provoquent des cancers (la maladie de nos jours), pour cela il faut les traiter avant de les rejeter.

Les techniques de dépollution des effluents chargés en colorants se sont développées dernièrement. Par ailleurs, l'application d'une nouvelle méthode semble être une bonne alternative grâce aux avantages qu'elle présente. Elle est simple, efficace, peu coûteuse et considérée comme «verte» et connaît un développement continu. Ces critères se trouvent et caractérisent la technique d'extraction par point de trouble.

L'extraction par coacervat ou par point de trouble (CPE) est une technique de chimie verte ; elle repose sur la formation de deux phases distinctes, au-dessus d'une température appelée température du point de trouble. Une riche en surfactant dite coacervat et l'autre pauvre en tensioactif nommée diluée.

Elle est régie par la température du point de trouble. Température à partir de laquelle une solution aqueuse de tensioactif non ionique se trouble suite à la déshydratation de la partie hydrophile.

L'extraction par point de trouble dépend des mêmes paramètres qui régissent la température de trouble tels que : le tensioactif non ionique, la force ionique, ...

La CPE est décrite par les mêmes lois de l'extraction liquide-liquide classique.

L'extraction par point de trouble sous micro-ondes est souvent faite en l'absence de solvants et la consommation en énergie par cette méthode est inférieure à celle faite lors d'un chauffage classique. Ces raisons font du rayonnement micro-ondes une méthode prometteuse dans le domaine de la chimie, et particulièrement en chimie dite « propre »

Aussi, cette partie relate les tensioactifs non ioniques qui sont un paramètre essentiel dans la technique d'extraction par point de trouble, leurs propriétés physico-chimiques et les facteurs influant le point de trouble. Pareillement, les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et vise à montrer leurs propriétés très intéressantes.

*Partie
expérimentale*

1. Introduction

La présentation du matériel utilisé ainsi que la description de l'ensemble des manipulations effectuées au cours de notre travail sont étayées dans cette présente partie qui porte sur :

- La synthèse de deux liquides ioniques ;
- L'étude du point de trouble du Triton X-100 ;
- L'extraction par point de trouble des trois colorants azoïques Bemacid à l'aide d'un plan d'expériences.

Plusieurs expériences d'extraction par point de trouble ont été réalisées afin de cerner les différents paramètres régissant ce processus. Il s'agit donc d'étudier les effets des facteurs suivants :

- pH ;
- Taux de Triton X-100 ;
- Force ionique (effet du taux des sels) ;
- Concentration initiale du colorant.

Par ailleurs, la quantification des colorants est accomplie à l'aide d'un dosage spectrométrique UV-visible.

2. Appareillages et réactifs utilisés

2.1. Appareillages utilisés

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre Type Consort C831 muni d'une électrode en verre combinée. L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique VORTEX. Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type OHAUS. Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type «Analytik Jena SPECORD 210 plus» a été utilisé pour le dosage des colorants.

L'étude du point de trouble a été faite dans un bain thermo-circulateur type LabTech Daihan Co., LTD.

Un four micro-ondes du type SK-10 Milestone a été utilisé pour l'étude d'extraction.

2.2. Réactifs utilisés

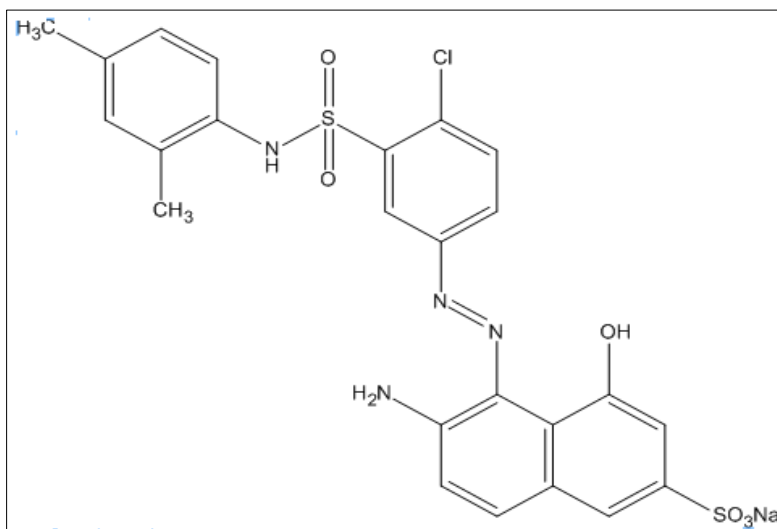
Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les produits dont les données sont récapitulées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les différentes caractéristiques représentées sur les étiquettes des produits utilisés.

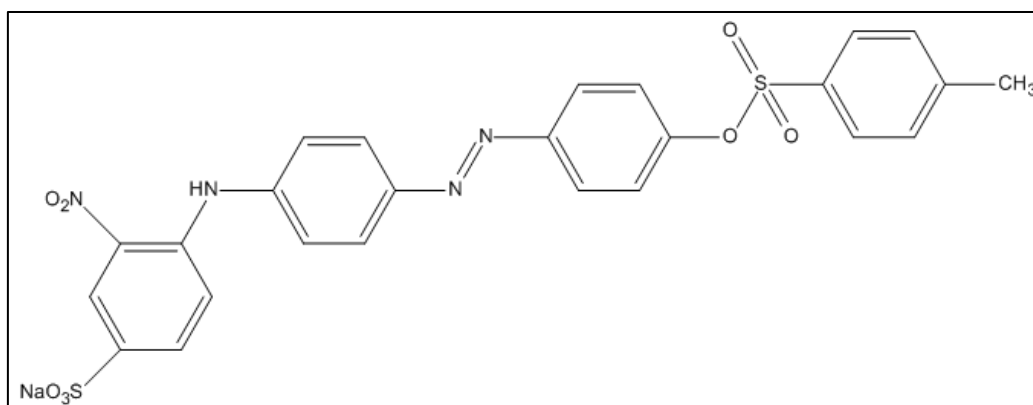
Produits	Formule chimique	Etat physique	Masse Molaire (g/mol)	Degré du pureté	Fournisseur
Triton X-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ (n=9-10)	Visqueux incolore	624,80	99,00	Fluka
Nitrate de potassium	KNO_3	Poudre blanche	101,09	99,00	
Thiocyanate d'ammonium	NH_4SCN	Cristaux blancs	76,12	97,00	
Hydrogénophosphate de Sodium	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	Cristaux blancs	141,96	99,95	
Acétone	C_3H_6O	Liquide incolore	58,08	99,50	
Iodure de sodium	KI	Poudre blanche	166,00	99,00	Sigma-Aldrich
Bromure de potassium	KBr	Poudre blanche	119,00	99,00	
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Poudre blanche	142,04	99,00	
Acide sulfurique	H_2SO_4	Liquide incolore	98,08	95,00-98,00	
Ethanol absolu	C_2H_5OH	Liquide incolore	64,07	99,80	
Tertabutylphosphonium p-toluenesulfonate	$(C_4H_9)_4P(C_2H_9H_4SO_3)$	Visqueux orange	430,62	95,00	
Trihexyltetradecylphosphonium bromide	$(C_5H_{13})_3P(Br)(CH_2)_{13}CH_3$	Cristaux blancs	563,76	95,00	
Aliquat 336	$CH_3N[(C_8H_{17})_3Cl$	Visqueux jaunâtre	404,17	-----	
Sulfate du nickel (II) heptahydraté	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Cristaux verts	280,86	99,99	Carlo-Ebra
1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	$C_9H_{15}F_3N_2O_3S$	Visqueux jaunâtre	288,29	98,00	
Chlorure de sodium	$NaCl$	Poudre blanche	58,44	99,90	
Thiosulfate de sodium, pentahydraté	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Poudre blanche	248,18	99,00	Carlo-Ebra
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Cristaux blancs	40,00	97,00	

Les colorants textiles utilisés dans ce travail sont des colorants Bemacid fournis par le complexe Textile Industriel de Sebdu.

Bemacid Rouge : Sodium (E)-6-amino-5-((4-chloro-3-(N-(2,4-diméthyl phenyl) sulfonoyl) phenyl) diazenyl)-4-hydroxynaphtalene-2-sulfonate.



Bemacid Jaune : Sodium (E)-3-nitro-4-((4-(toclyoxy) phenyl) diazenyl) phenyl) amino) benzene sulfonate.



Bemacid Bleu : Sodium -1-amino-4-((3-(benzamidomethyl) -2,4,6-trimethyl cyclohexyl (methyl)-9,10-dioxo-8a,9,10,10a-tetrahydroanthracene-2-sulfonate.

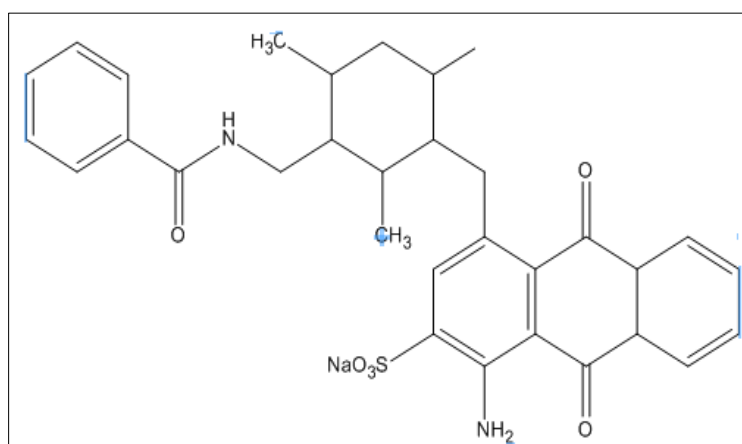


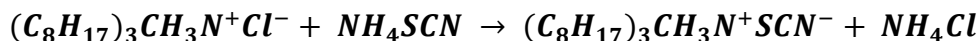
Figure 1 : Structures des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu).

3. Modes opératoires

3.1. Synthèses des liquides ioniques

3.1.1 Synthèse de thiocyanate trioctylméthyl ammonium ($(C_8H_{17})_3CH_3N^+SCN^-$)

La réaction de synthèse s'effectue par l'addition de NH_4SCN dissout dans l'éthanol sur le sel d'ammonium quaternaire (Aliquat 336), selon la réaction suivante :



- Procédé de synthèse

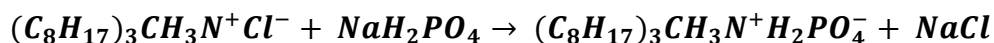
20 mmol (1,520 g) de NH_4SCN dans l'éthanol sont ajoutés gouttes à gouttes à 20 mmol (8,083 g) d'Aliquat 336 dissout dans l'éthanol chaud. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures. Après décantation et filtration sous vide, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Un lavage est effectué deux fois par 10 mL d'acétone suivi par l'évaporation. Notre produit de synthèse est un liquide visqueux de couleur jaune marron. Le rendement est de 75 %.

- Caractérisation

IRTF: $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 2929 (CH_3 , F), 2054 ($C\equiv N$, F), 731 (CH_2)₇, 1467 (CH_2 et CH_3), 1218 (N-C), 588 (C-S).

3.1.2. Synthèse d'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium ($(C_8H_{17})_3CH_3N^+H_2PO_4^-$)

La réaction de synthèse s'effectue par l'addition de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ dissout dans l'eau distillée sur le sel d'ammonium quaternaire (Aliquat 336), selon la réaction suivante :



- Procédé de synthèse

20 mmol (3,120 g) de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ dans l'eau distillée sont ajoutés gouttes à gouttes à 20 mmol (8,083 g) d'Aliquat 336 dissout dans l'éthanol chaud. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures. Après décantation et filtration sous vide, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Un lavage est effectué deux fois par 10 mL d'acétone suivi par l'évaporation.

L'élimination des ions chlorure a été vérifié par le test formation du précipité $AgCl$ à l'aide d'une solution de $AgNO_3$. Le produit de synthèse est un liquide visqueux de couleur jaune avec un rendement de 80 %.

- Caractérisation

IRTF: $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 2929 (CH_3 , F), 2343 (P-OH, L), 1305 (P=O, FL), 729 (CH_2)₇, 1465 (CH_2 et CH_3), 1100 (N-C, F).

3.2. Préparation des solutions

- Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1M

Dans une fiole jaugée de 100 mL contenant une petite quantité d'eau distillée, on dissout 4 g d'hydroxyde de sodium (le calcul de masse est décrit ci-dessous). Puis, on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- Une solution aqueuse d'acide sulfurique 1M

A partir d'une solution de H_2SO_4 commercial de densité 1,83 et de pureté 98 %, on prélève un volume de 5,5 mL dans une fiole de 100 mL contenant une petite quantité d'eau distillée. Ensuite, on agite et on complète jusqu'au trait de jauge.

- Des solutions aqueuses des trois colorants Bemacid azoïques

Dans une fiole jaugée de 200 mL contenant une petite quantité d'eau distillée, on dissout 0,02 g de Bemacid. Puis, on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Les concentrations inférieures sont préparées par dilution à partir de la solution mère.

3.3. Etude du point de trouble

3.3.1. Etude du point de trouble du Triton X-100 sous chauffage classique

L'étude du point de trouble consiste à déterminer l'influence d'un certain nombre de paramètres clés sur la température du point de trouble du tensioactif non ionique utilisé qui est en occurrence le Triton X-100. Ces paramètres sont :

- La quantité du Triton X-100 utilisé : 1- 10 % (% p/p) ;
- La concentration de Liquides ioniques : 50 - 100 ppm ;
- La force ionique : Effet de différents sels : Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCl , KI , KBr , KNO_3 (1-10 % p/p).

La détermination de la température du trouble du Triton X-100 a été effectuée sur une série d'échantillons contenant 10,0 mL de solutions aqueuses en tensioactif non ionique (Triton X-100), placés dans un bain thermostaté en variant sa température de 5 °C / 30 min.

Pour se faire, on étudie l'effet de ces paramètres un par un. Ce qui nous emmène à examiner les systèmes *Triton X-100 / H₂O / paramètre clé*. Ensuite on trace les diagrammes binaires

température du point de trouble en fonction du paramètre clé. La figure suivante décrit les différentes étapes de l'étude de la variation du point de trouble.

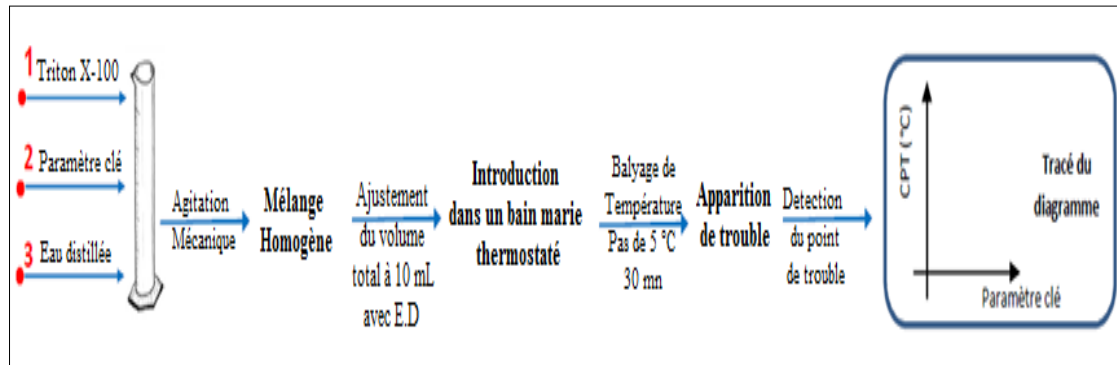


Figure 2 : Procédure adaptée pour l'étude de la variation du point de trouble.

3.3.2. Etude du point de trouble du Triton X-100 sous micro-ondes (Effet de la puissance)

Dans le but d'optimiser l'application du procédé d'extraction par point de trouble assisté par micro-ondes, nous avons procédé à l'évaluation de l'influence de la puissance des micro-ondes (watt) sur le procédé.

Pour cela, nous avons fait varier cette dernière de 100 à 300 Watt. Les conditions expérimentales sont maintenues constantes : dans des tubes contenant 2% (% p/p) de Triton X-100 et 10,0 mL du volume aqueux total d'eau distillée. Après homogénéisation des solutions, on a transvasé chaque solution dans des réacteurs en téflon du four micro-ondes. Chaque réacteur fermé par serrage moyennant une clé, on a fait varier la puissance de chauffage exprimé en (watt) :100, 150, 180, 230, 250, 270 et 300. Pour chaque puissance utilisée, on note la température de trouble, la température maximale ainsi que le temps d'apparition du trouble.

4. Extraction par point de trouble de colorants Bemacid

4.1. Procédure générale d'extraction par point de trouble de colorants Bemacid sous chauffage classique

L'extraction des colorants Bemacid en milieu aqueux par le biais de la technique du point de trouble (Fig 3) s'effectue dans des tubes gradués de 15,0 mL dans lesquels sont mélangés le tensioactif non ionique (Triton X-100), l'agent extractant (liquide ionique LI), le sel (sulfate de sodium), puis on complète jusqu'à 10,0 mL avec la solution colorée après ajustement de leurs pH. On agite puis on laisse reposer le mélange pendant 24 heures à température ambiante. Après écoulement de ce temps, on distingue la phase coacervat de la phase diluée. Puis, on dose le colorant restant dans cette phase diluée par spectrophotométrie UV-visible.

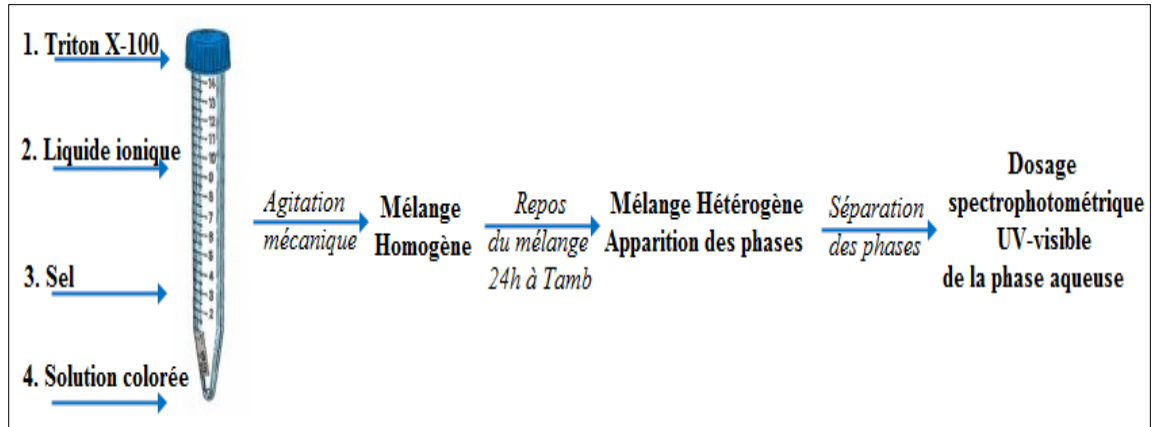


Figure 3 : Procédure adaptée pour l'étude de l'extraction des colorants Bemacid par point de trouble.

4.2. Réalisation des extractions de colorants Bemacid correspondantes au plan factoriel

Les valeurs regroupées dans le tableau 2 sont celles des conditions opératoires des seize expériences correspondantes au modèle mathématique et des trois du milieu.

Tableau 2 : Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondants au plan factoriel.

N° Expériences	pHi	Triton X-100 (%)	Na ₂ SO ₄ (%)	[Colorant] ppm
1	4	2	8	10
2	8	2	8	10
3	4	10	8	10
4	8	10	8	10
5	4	2	10	10
6	8	2	10	10
7	4	10	10	10
8	8	10	10	10
9	4	2	8	100
10	8	2	8	100
11	4	10	8	100
12	8	10	8	100
13	4	2	10	100
14	8	2	10	100
15	4	10	10	100
16	8	10	10	100
17	6	6	9	55
18	6	6	9	55
19	6	6	9	55

4.3. Extraction par point de trouble de colorants Bemacid en présence du Nickel (II)

En suivant le même procédé d'extraction des colorants, celles des mélanges Ni (II)-colorants en milieu aqueux par le biais de la technique du point de trouble s'effectuent selon la figure 2, en présence de 4 % en masse du $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

NB : le même plan factoriel a été suivi.

4.4. Extraction par point de trouble de colorants Bemacid sous micro-ondes

L'extraction des colorants Bemacid à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction par point de trouble est réalisée dans des réacteurs fermés d'un four micro-ondes. Un volume bien déterminé de la solution de colorants à extraire (10,0 mL) est mis en contact avec une quantité de tensioactif non ionique (Triton X-100), de l'extractant (Liquides ioniques) et du sel (Na_2SO_4) sous agitation mécanique (Agitateur monoposte) jusqu'à homogénéisation du mélange (selon le même plan factoriel suscité).

L'extraction a été faite moyennant un four micro-ondes (Ethos One Milestone) en mode continu de laboratoire (LTSP) délivrant une puissance maximale de 1500 watt (variable) et fonctionnant à une fréquence de 2,45 GHz (Fig 4).

Les mélanges sont introduits dans des réacteurs en téflon à l'aide d'une clé dynamométrique, on ferme chaque réacteur par un serrage, puis on réalise l'extraction sous irradiation micro-ondes. Le temps et la température peuvent-être contrôlés par des programmes pilotés par icônes sur un écran tactile situé sur le front du four, offrant ainsi un contrôle complet des paramètres de la méthode d'extraction.

A la fin de l'extraction, les deux phases (aqueuse et coacervat) sont séparées par des prélèvements de la phase diluée sont dosés par UV-Visible.

NB : Dans un premier temps, une étude du trouble du Triton X-100 a été effectuée avant la procédure d'extraction afin de cerner l'effet de la puissance et le temps nécessaire pour l'extraction.

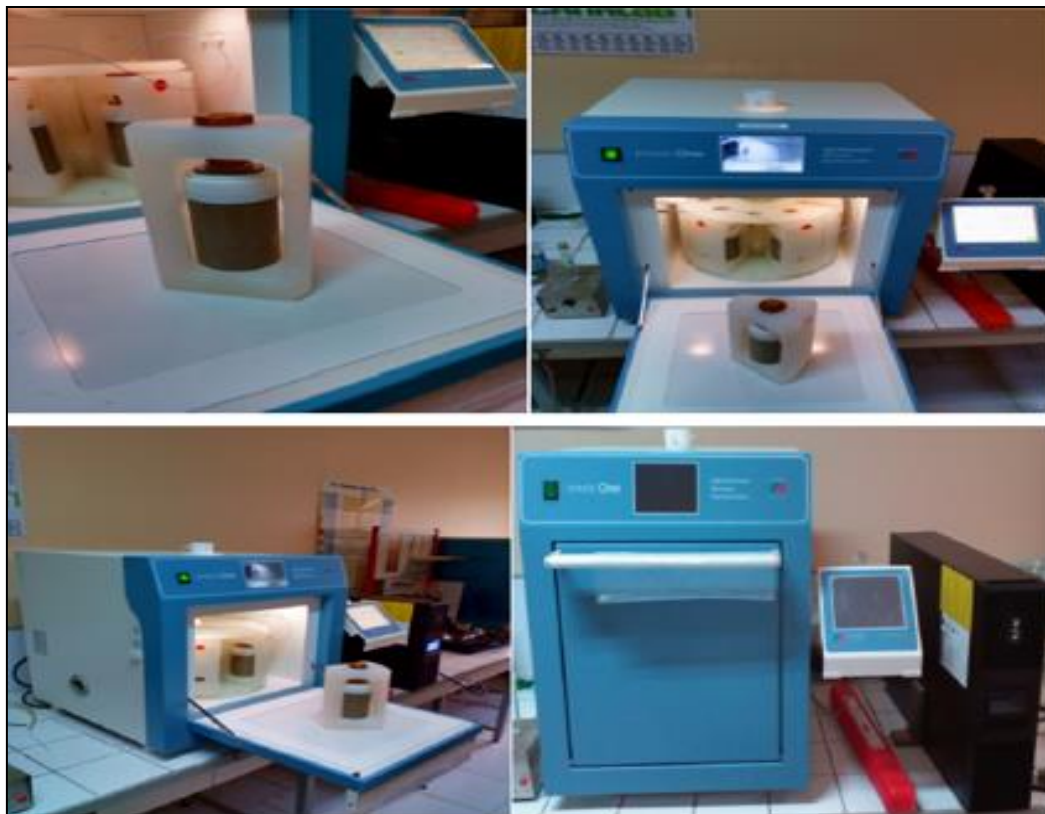


Figure 4 : Le four micro-ondes SK-10 Milestone utilisé pour l'étude d'extraction.

4.5. Extraction par point de trouble sous chauffage classique du Bemacid rouge par un liquide ionique commercial en absence puis en présence du Ni (II).

Celle-ci a été réalisée selon le même procédé d'extraction, en milieu aqueux en utilisant le liquide ionique commercial 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide (BMIM⁺, NTf₂⁻) (Fig. 2).

NB : le même plan factoriel a été suivi.

5. Analyses spectrophotométriques UV-Visible

Pour la détermination des bandes d'absorption maximales pour les colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu), on a fait usage d'un spectrophotomètre UV-Visible du type (Specord 210/plus), muni de deux cellules (référence et mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique (Fig 5).

La quantification des colorants avant et après extraction par point de trouble, a été suivie par spectrométrie d'absorption UV-Visible en utilisant la courbe d'étalonnage.

Les rendements d'extractions sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$Rdm (\%) = \frac{C_c}{C_i} \cdot 100 = \frac{C_i - C_d}{C_i} \cdot 100 \dots\dots \text{Equ (1)}$$

Où : C_i : concentration initiale du colorant dans la phase initiale.

C_c : concentration du colorant dans la phase coacervat.

C_d : concentration du colorant dans la phase diluée.



Figure 5 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible «SPECORD 210 plus».

Partie
résultats et
discussions

1. Introduction

Cette partie interprète les résultats expérimentaux de l'étude du point de trouble de Triton X-100 afin de déterminer les conditions d'extraction à température ambiante. Il porte aussi sur l'extraction par point de troubles des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu) et des mélanges de chaque colorant en présence de Nickel (II), par chauffage classique puis sous micro-ondes avec chaque colorant. Une modélisation par plan factoriel nous permettra d'en prédire les performances en présence du Triton X-100 comme tensioactif non ionique et de deux liquides ioniques synthétisés (100 ppm), qui sont :

- Thiocyanate trioctylméthyl ammonium.
- Hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

Enfin l'extraction par point de trouble sous chauffage classique du Bemacid rouge par le liquide ionique commercial (1-butyl-3-méthylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide (BMIM⁺, NTf₂⁻)), en absence puis en présence du Ni (II) a été élucidée.

2. Analyses UV-visible

2.1. Détermination des longueurs d'ondes maximales (λ_{\max}) des trois colorants Bemacid

Pour chaque colorant, la mesure de λ_{\max} a été faite avec des solutions de concentrations 2 à 100 ppm en colorant préparées par dilution à partir de sa solution mère ($C_0 = 200$ ppm). Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur la figure 1.

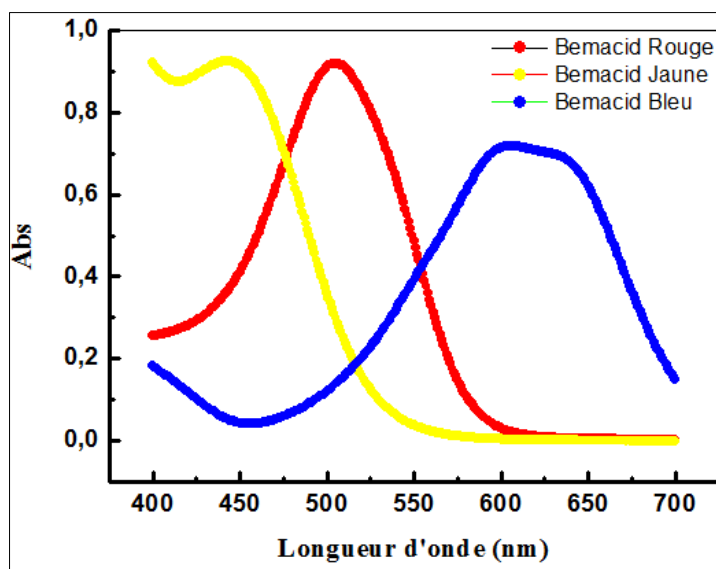


Figure 1 : Courbes Absorbance = $f(\lambda)$ pour les trois colorants testés.

2.2. Courbes d'étalonnage des colorants Bemacid

Plusieurs solutions de chaque colorant à différentes concentrations sont préparées (2-100 ppm) par dilution de volumes calculés de la solution mère dans la projection d'un dosage

pour les différents colorants étudiés. Les absorbances mesurées par spectrophotométrie UV-Visible sont illustrées dans les courbes d'étalonnage représentées dans la figure 2.

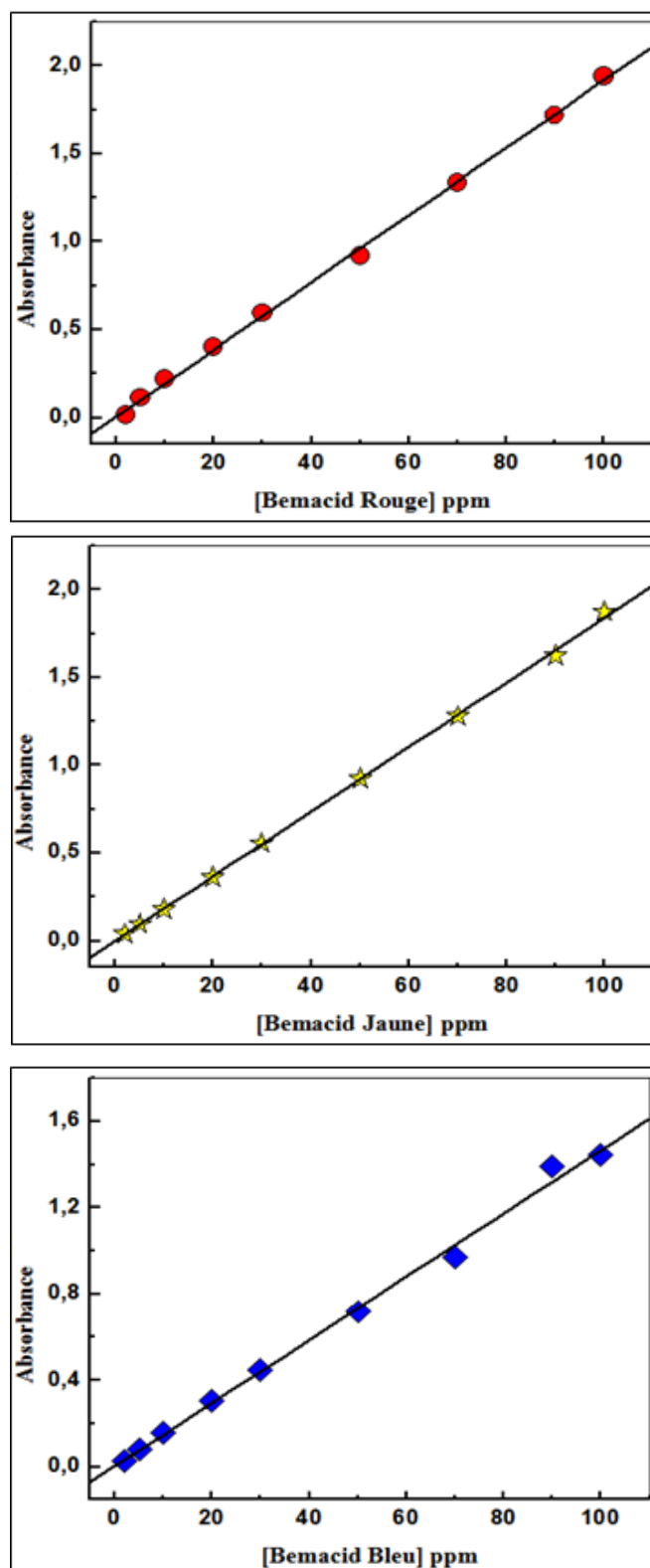


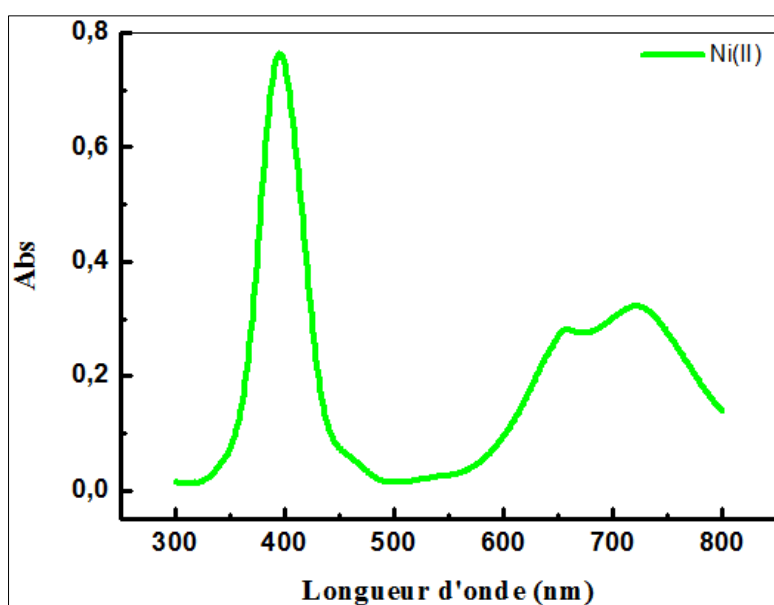
Figure 2 : Courbe d'étalonnage des trois Bemacid.

Tableau 1 : Les équations de régression et les coefficients de corrélations des droites d'étalonnage.

Colorants Bemacid	λ_{\max} (nm)	Equation du régression	R
Rouge	505	Abs= 0,014 C + 0,011	0,9998
Jaune	445	Abs= 0,018 C – 0,003	0,9997
Bleu	600	Abs= 0,015 C + 0,011	0,9996

2.3. Détermination de λ_{\max} du Nickel (II)

La mesure de λ_{\max} a été faite avec des solutions de différents pourcentages massiques en $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ préparées par dilution avec l'eau distillée dans des fioles de 10,0 mL. Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur la figure 3.

Figure 3 : Courbes Absorbance = $f(\lambda)$ pour Nickel (II).

3. Etude du point de trouble sous chauffage classique

Le phénomène de turbidité dans une solution aqueuse tensioactive constitue l'âme de l'extraction par point de trouble (coacervat-micellaire). L'ajout des additifs dans le système binaire (Tensioactif / Eau) modifie la température de trouble du tensioactif. Selon les cas, l'additif va principalement changer le milieu de l'eau et/ou interagir avec les agrégats micellaires [1].

Ainsi, le type et la concentration du tensioactif affectent énormément l'extraction. Si la température du point de trouble (t_{cp}) du tensioactif est trop faible, la séparation de phases est facile mais l'efficacité de la concentration est faible en raison de la faible solubilité dans la solution aqueuse. Si la t_{cp} est trop élevée, la séparation des phases est difficile en raison de la solubilité élevée dans la solution aqueuse [2].

L'étude du point de trouble des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, en présence des additifs, est une pratique courante préalable à leur application dans divers procédés industriels.

Il est important de disposer d'informations détaillées sur les conditions de nébulisation permettant de transformer certains liquides en un nuage et sur la température de point de trouble des tensioactifs pour assurer le processus d'extraction par point de trouble à la température désirée [3].

3.1. Effet de la quantité du tensioactif non ionique

Le tensioactif influe beaucoup sur la conception du processus d'extraction par point de trouble (CPE). Celui employé dans ce présent travail est le Triton X-100 car trouvant un large domaine d'application (séparation d'ADN) [4,5]. Son point de trouble a été étudié en variant son taux de 1 à 10 % (% p/p) dans un volume aqueux total de 10,0 mL. La détermination de sa température est effectuée par l'établissement de la courbe (Fig 4). Il est alors noté que la température de point de trouble (t_{cp}) du Triton X-100 reste constante de l'ordre de 63°C pour toute quantité du tensioactif employée, ce qui est en accord avec la littérature [6].

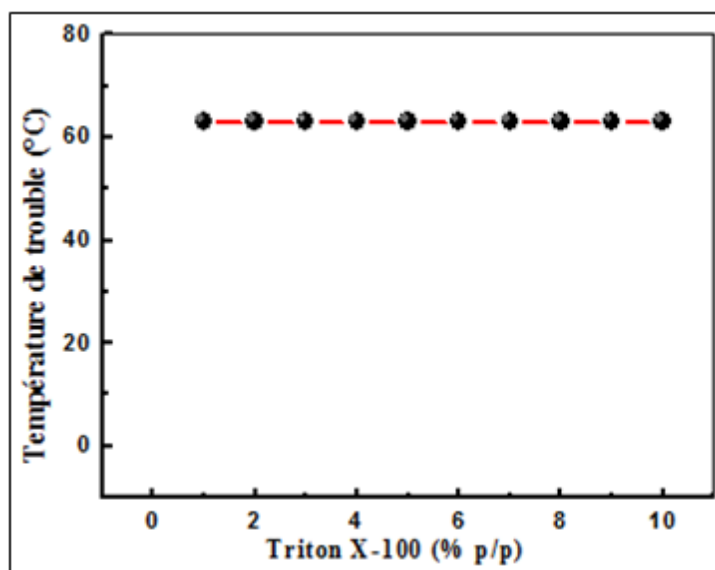


Figure 4 : Effet du taux de Triton X-100 sur la température du point de trouble en solution aqueuse.

La dépendance de t_{cp} de la longueur des chaînes oxyéthylène (le nombre de groupes oxyéthylène n) dans les molécules tensioactives est bien décrite par la dépendance linéaire en semi-logarithmiques : $t_{cp} = b \cdot \ln(n - n_0)$ où b est le coefficient de proportionnalité, la constante $n_0 = 6$, est le nombre minimum de groupes oxyéthylène dans les molécules hydrosolubles. Selon cette équation, la température de trouble du Triton X-100 entre 60°C et 65°C est en accord avec le résultat obtenu [1].

L'augmentation de chaînes d'oxyde d'éthylène dans les alcools polyéthoxylés a tendance à faire augmenter la température en raison de la solubilité notable de tensioactif dans l'eau par interaction avec les groupes oxyde d'éthylène [7].

Lorsque la température est augmentée, il y a aussi une élévation de l'entropie provoquant ensuite la déshydratation des chaînes polyoxyéthyléniques et détruit la couche de molécules d'eau. De ce fait, les faibles forces de Van der Waals parmi les molécules apportent une contribution importante à la formation d'agglomérats micellaires, par conséquent, la séparation de phases se produit [8].

3.2. Effet de la concentration des liquides ioniques

L'utilisation de liquides ioniques, caractérisés par leur large gamme, présente divers avantages tels que le respect de l'environnement [9,10].

Ils reçoivent beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés uniques : point de fusion bas, pression de vapeur négligeable, ..., donc considérés comme solvants dans de nombreuses applications (synthèse, électrochimie et séparation). Le contrôle de leur hydrophobicité ou de leur hydrophilicité, en changeant leurs anions ou leurs cations, les classe dans le rang des très bons additifs [11].

L'extraction avec des liquides ioniques est plus efficace qu'avec le chloroforme [10]. Par conséquent, la sélection du transporteur est un critère décisif. En effet, l'agent extractant forme avec le soluté, des complexes qui doivent être solubles dans la phase organique et insolubles dans la phase aqueuse.

La modification des propriétés physico-chimiques des solutions tensioactives aqueuses favorisée par l'addition du liquide ionique, a reçu beaucoup d'intérêt [12]. Ainsi, les interactions micelle-tensioactif avec cation (ou anion) des liquides ioniques dans des solutions aqueuses ont été largement étudiées.

L'effet du liquide ionique sur t_{cp} de Triton X-100 a été suivie en variant sa concentration (0 - 500 ppm) tout en maintenant constant le taux du Triton X-100 (2 % p/p) dans un volume aqueux total égal à 10,0 mL. La figure 5 illustre les résultats de cette étude.

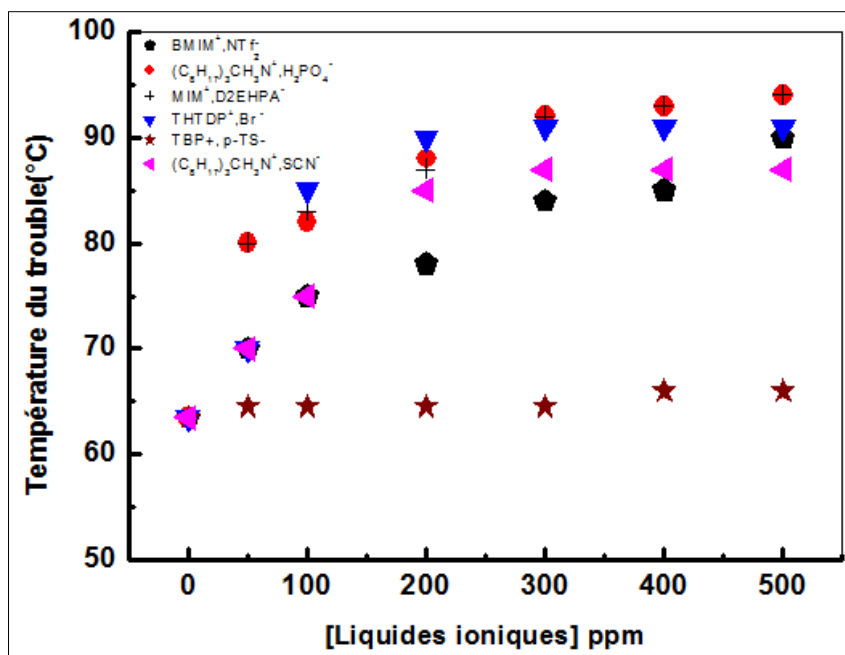


Figure 5 : Effet des concentrations du liquides ioniques sur la température de trouble du Triton X-100 à 2 % (p/p).

Avec l'addition des liquide ioniques, la température de trouble du Triton X-100 augmente de 63°C à 95°C. En particulier, le Tétrabutylphosphonium-p-toluenesulfonate n'influe pas pratiquement sur la t_{cp} .

On sait que la turbidité est obtenue autour de la CMC de sorte que l'addition des liquides ioniques peut altérer / modifier favorablement les propriétés physico-chimiques de tels systèmes.

Dans des études antérieures, l'interaction cationique du liquide ionique avec une longue chaîne alkyle peut s'aligner avec les molécules de tensioactifs dans les micelles. Zhang *et coll* [11] ont rapporté que la formation de micelles mixtes dans des solutions aqueuses avec le Triton X-100 est régie par des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes. Ainsi, la répulsion électrostatique entre le groupe oxyéthylène du Triton X-100 augmente du fait de la perméation du cation entraînant une augmentation de la CMC et par conséquent de la température de trouble [12].

Plus l'anion est hydrophobe, plus il affecte la taille des micelles. Les anions hydrophobes tels que NTf₂⁻ avec une longue substitution alkyle sont situés au sommet du groupe de micelles qui interagissent avec l'oxyéthylène du tensioactif par l'hydratation de l'oxyéthylène et la formation de liaisons hydrogène conduisant à un changement dans les propriétés et l'augmentation de la t_{cp} [11].

Aucun changement significatif du point de trouble n'a été observé pour le Tétrabutylphosphonium-p-toluenesulfonate. Ceci, peut-être, pour la raison que le liquide ionique n'est pas suffisamment hydrophobe.

En résumé, le liquide ionique augmente considérablement le point de trouble en raison des interactions importantes entre le tensioactif et le liquide ionique. De plus, l'incorporation de liquide ionique dans les micelles non ioniques provoque une répulsion électrostatique entre les micelles, entravant ainsi la formation de la phase coacervat et élever le point de trouble [13].

3.3. Effet de la force ionique (Effet de sels)

L'influence de la force ionique sur t_{cp} est étudiée moyennant différents sels (de sodium et de potassium). Dans ce sens, plusieurs expériences ont été effectuées avec des taux massiques (1-10 % p/p) de sels (Na_2SO_4 , NaCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI , KBr , KNO_3) dans des solutions du Triton X-100 (2 % p/p).

La figure 6 illustre les résultats. Son examen montre que la force ionique influe énormément sur t_{cp} . Les différents effets des ions salins sur la modification de la propriété solvable de l'eau pourraient être à l'origine des résultats. Aucune réduction appréciable du t_{cp} n'est notée avec le KNO_3 et KBr . L'iode de potassium augmente la t_{cp} . Par contre, celle-ci diminue en présence des sels de sodium. Le sulfate de sodium a l'effet le plus négatif. Ainsi, l'ajout d'une petite quantité de ce sel peut réduire la température du point de trouble de 65 °C à 15 °C [14]. On pourrait penser au relargage (salting-out) du Triton X-100 au-delà de la solution aqueuse [15].

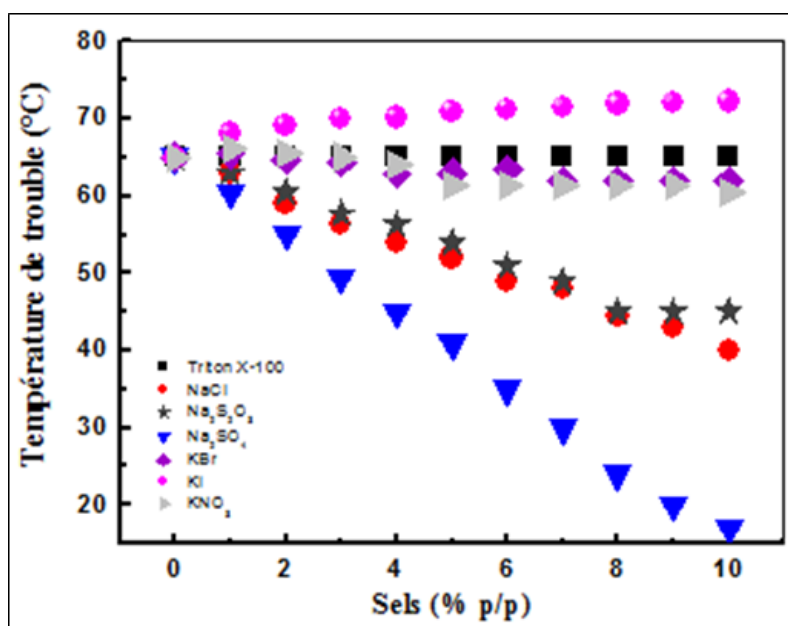


Figure 6 : Effet du taux de différents sels sur la température du trouble du Triton X-100 à 2 % (p/p).

L'addition des sels de sodium réduit la propriété de solvatation de l'eau pour le tensioactif et induit la déshydratation des micelles. Par conséquent, le nombre d'agrégation et l'environnement hydrophobe de la micelle sont augmentés avec la concentration de sel. Le sel Na_2SO_4 divalent est plus efficace que NaCl monovalent en termes de libération [16]. Les ions SO_4^{2-} sont plus efficaces quant à la séparation des phases à 45°C , avec un pourcentage de Na_2SO_4 à 4%. A la même température, il faut doubler la quantité de NaCl .

Selon la figure 6, il est clair que le Na_2SO_4 abaisse la t_{cp} à température ambiante suite à la déshydratation des liaisons oxyde d'éthylène en affaiblissant la liaison hydrogène entre les molécules d'eau et la tête polaire du tensioactif due à la solvatation des ions [9]. Cet abaissement est dit salé (salting out) [17,18]. Le phénomène de libération est principalement dû à l'anion de l'électrolyte [19].

Il est à noter que l'effet des électrolytes sur la température de la turbidité diminue avec l'augmentation du nombre des groupes d'oxyéthylène. En même temps, le phénomène obéit à la disposition des anions dans la série de *Hofmeister*. En termes de degré d'influence sur la t_{cp} , les anions sont disposés dans la série : $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{I}^-$. L'effet d'anion des ions divalents sur la t_{cp} est beaucoup plus grand que celui d'anions monovalents [20].

Conformément à la série *Hofmeister* [21,16], la température de trouble reste pratiquement insensible aux anions Br^- , I^- et NO_3^- : phénomène de salage. C'est parce que l'électrolyte hydrotrope augmente le point de trouble en raison de sa propriété d'élimination de l'eau.

La formation de liaisons hydrogène entre la partie polaire du tensioactif et les molécules d'eau d'hydratation est favorisée tout en augmentant la solubilité du tensioactif.

En résumé, le but de l'addition d'un sel avec un fort effet tel que Na_2SO_4 est d'avoir une séparation de phases à basse température. Cela peut contribuer à la réduction des coûts énergétiques pour une extraction par point de trouble à l'échelle industrielle [22].

4. Etude de la température de trouble sous micro-ondes (Effet de la puissance)

Dans le but d'optimiser l'application du procédé d'extraction de colorants par point de trouble assisté par micro-ondes, nous avons procédé à l'évaluation de l'influence de la puissance des micro-ondes (Watt) sur la température de trouble du Triton X-100.

Pour cela, nous avons fait varier cette dernière de 100 à 300 Watt. Les conditions expérimentales sont maintenues constantes : 2 % (p/p) de Triton X-100 et 10,0 mL du volume aqueux total avec l'eau distillée.

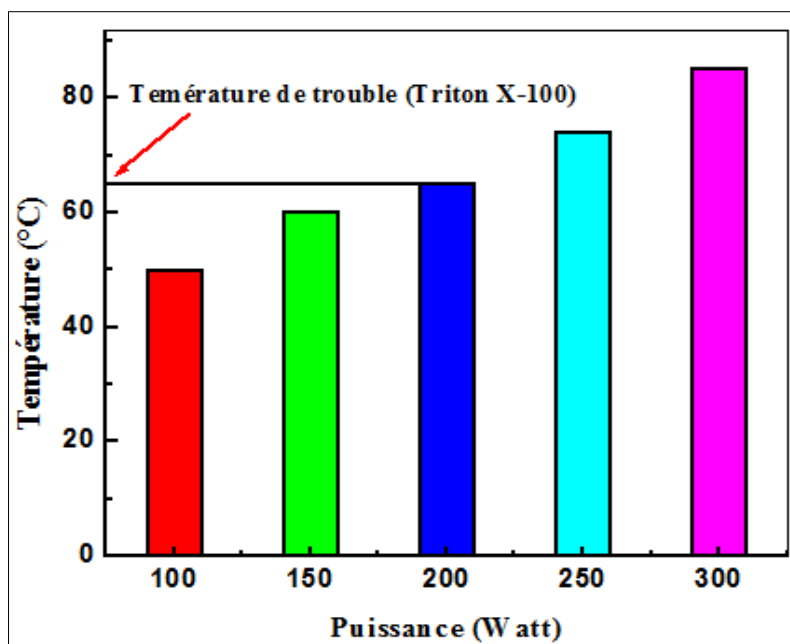


Figure 7 : Diagramme représentant la variation de température en fonction de la puissance.

Des résultats obtenus (Fig 7), nous pouvons constater qu'en augmentant la puissance des micro-ondes, la température de chaque solution augmente. En effet, à partir de l'application d'une puissance égale à 200 Watt, on remarque que le trouble apparaît à une température de 65 °C avec un temps de chauffage de 20 min.

Sur la base de cette étude, nous nous sommes intéressés à travailler avec une puissance de 250 Watt puisqu'à partir de cette valeur la température atteint 75 °C pour un temps de chauffage minimal (15 min). Par conséquent, nous avons adopté cette puissance pour un temps de 20 min, ce qui nous permet d'obtenir une meilleure extraction.

Conclusion

L'additif ne change pas la structure de la micelle d'origine mais rend son environnement différent affectant l'interaction inter-micellaire.

Le point de trouble du Triton X-100 est affecté par la déshydratation de la partie polyéthylène glycol (partie hydrophile), par l'ajout de :

- Sulfate de sodium qui réduit la t_{cp} à 15 °C.
- Liquides ioniques qui augmentent la température de trouble du Triton X-100.

Notre processus de CPE utilise une solution micellaire de Triton X-100 comme agent tensioactif non ionique. L'ajout de quantités appropriées à la solution micellaire pourrait diminuer leur t_{cp} suffisamment bas jusqu'à 25 °C. Avec l'addition de Na₂SO₄, la t_{cp} de solution du Triton X-100 est réglée aux environs de 18 °C.

Les liquides ioniques des trois familles différentes (imidazolium, ammonium et phosphonium) augmentent la t_{cp} du Triton X-100 avec leurs concentrations très faibles.

L'extraction par point de trouble des colorants et des mélanges colorants-Ni (II) peut être réalisée à température ambiante en ajoutant à des concentrations et des taux plus ou moins élevés d'agent extractant et de sulfate de sodium.

Sur la base de l'étude d'effet de la puissance par micro-ondes sur la t_{cp} , nous nous sommes intéressés à travailler avec une puissance de 250 Watt, puisqu'à partir de cette valeur la température atteint 75 °C pour un temps de chauffage minimal l'adoptant pour un temps de 20 min (durée courte).

5. Extraction par point de trouble des trois colorants Bemacid sous chauffage classique

5.1. Méthodologie d'extraction

Les colorants sont extraits dans des conditions douces à température ambiante (sans apport de chaleur) et dans un milieu aqueux en présence des liquides ioniques pendant 24 h. La procédure consiste à ajouter de liquides ioniques, sulfate de sodium au Triton X-100 en quantités bien déterminées. Cet ordre d'ajout est respecté dans toutes les expériences de la CPE de colorants. Après écoulement du temps, deux phases immiscibles apparaissent : la phase supérieure dense représentant la phase coacervat et celle inférieure définissant la phase diluée. La quantification du rendement de cette extraction est réalisée à l'aide d'un dosage spectrophotométrique UV-visible des colorants présents dans la phase diluée.

5.2. Aspect mécanistique d'extraction

Les liquides ioniques utilisés sont à base d'ammonium : LI₁ (Thiocyanate trioctylméthyl ammonium), LI₂ (Hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium) représentés structurellement comme suit :

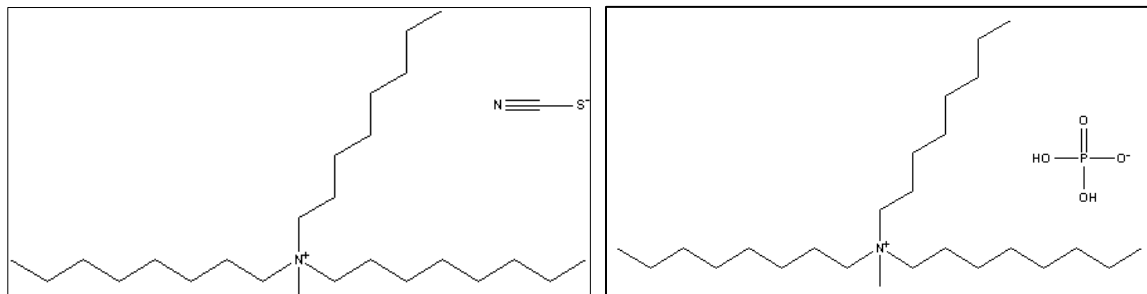


Figure 8 : Les deux liquides ioniques
(C_8H_{17})₃N⁺CH₃SCN⁻ (LI₁), (C_8H_{17})₃N⁺CH₃H₂PO₄⁻ (LI₂)

Une fois le liquide ionique incorporé avec le Triton X-100, des micelles mixtes se forment. L'extraction des colorants Bemacid s'effectue alors par complexation avec les micelles formées (Fig 9).

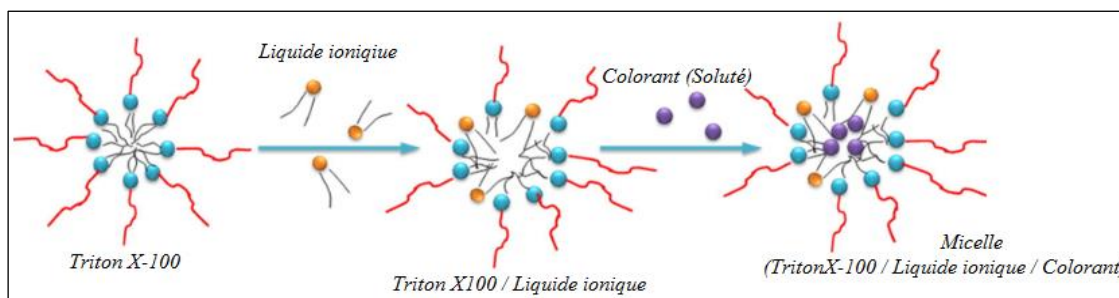


Figure 9 : Mécanisme d'extraction des solutés.

Les liquides ioniques montrent une interaction de liaison hydrogène multiple avec le tensioactif. Pour cela, il se produira une solvation du tensioactif autour de la chaîne Triton X-100, ce qui doit être le début de la solvophilicité (ou non hydrophilicité) de la chaîne Triton X-100 dans la solution de liquides ioniques. L'augmentation de la température diminue la force d'une interaction de liaison hydrogène. Ainsi, la désolvation de la chaîne Triton X-100 se produirait à une température élevée, ce qui conduirait à une solubilité réduite des molécules de tensioactif et induirait donc une séparation de phase. Par conséquent, l'ajout du liquide ionique augmente la séparation de phase, augmentant la concentration en micelles dans la phase de coacervat, conduisant à la solubilisation davantage de colorant [23].

5.3. Méthodologie des plans d'expériences

5.3.1. Introduction

Les performances de l'extraction ont été déterminées en faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences [24,25]. Notre étude repose sur un plan factoriel 2^4 où 2 indique le nombre de niveaux de variation de chaque paramètre et 4 représente le nombre de variables qui sont le pH_i (P), la quantité de tensioactif non ionique Triton X-100 (T), la quantité de sel Na₂SO₄ (S) et la concentration initiale du colorant Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu) (C). Les modèles obtenus ont permis de prédire les performances de l'extraction. Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [26].

La relation liant ces quatre paramètres ($X = \text{pH}_i, \% \text{massique}_{\text{Triton X-100}}, \% \text{massique}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, C_{\text{Bemacid}}$) et qui peut être un rendement ou une sélectivité, constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus. Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Alors, il sera nécessaire de transformer chaque variable P, T, S, C en variables réduites (X_1, X_2, X_3, X_4) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{\text{pH}_i - (\text{pH}_{i \max} + \text{pH}_{i \min})/2}{(\text{pH}_{i \max} - \text{pH}_{i \min})/2} \quad X_2 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2}$$

$$X_3 = \frac{S - (S_{\max} + S_{\min})/2}{(S_{\max} - S_{\min})/2} \quad X_4 = \frac{C - (C_{\max} + C_{\min})/2}{(C_{\max} - C_{\min})/2}$$

Où X_{\max} et X_{\min} sont les valeurs extrêmes entre lesquelles chaque paramètre doit varier (-1 et +1).

5.3.2. Facteurs et domaine d'étude

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun. Cette étape est réalisée à l'aide des travaux préliminaires portant sur le point de trouble (diagrammes binaires). De ce fait, les paramètres qui semblent être dominants sont :

- pH initial de la solution contenant le colorant ;
- Le taux initial du tensioactif non ionique (Triton X-100) ;
- Le taux massique de sulfate de sodium (Na₂SO₄) ;
- La concentration initiale de colorants (Rouge, Jaune et Bleu).

En outre, chacun d'entre eux est étudié dans son propre domaine d'influence. De plus, il est indispensable de noter que toutes les expériences de ce plan factoriel sont effectuées à température ambiante.

Dans notre étude, une série de 16 expériences a été faite selon une conception factorielle 2^4 en variant le pH (X_1), le taux massique du Triton X-100 (X_2), le taux massique du Na_2SO_4 (X_3) et la concentration du colorant (X_4) dans des gammes bien appropriées. Les niveaux de variation pour chaque facteur sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2 : Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle.

Facteur	Symbole	Variable réduite	Valeur de la variable réelle		
			Minimum	Moyenne	Maximum
pH _i	P	X_1	4	6	8
Triton X-100 (% p/p)	T	X_2	2	6	10
Na_2SO_4 (% p/p)	S	X_3	8	9	10
[Colorant] ppm	C	X_4	10	55	100

Ce plan est défini par un modèle mathématique polynomial reliant la réponse Y aux facteurs X_1, X_2, X_3 et X_4 selon l'équation (1).

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 \dots \text{Equ (1)}$$

Où :

- Y est la réponse : rendement de l'extraction ;
- X_1, X_2, X_3 et X_4 : niveaux attribués aux facteurs 1, 2, 3 et 4 ;
- $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}, a_{123}, a_{124}, a_{134}, a_{234}$ et a_{1234} : coefficients du modèle mathématique postulé, sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

5.3.3. Matrice d'expériences / plan d'expérimentation

Les résultats d'extraction sont exprimés en termes de rendement d'extraction de colorants.

La matrice des expériences et les résultats respectifs se trouvent récapitulés dans le tableau 3. Pour une exécution des essais qu'elle contient, un codage des variables normées en variables réelles, s'impose.

Tableau 3: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu) avec 100 ppm du liquide ionique.

N°	Variables				Réponses (Rdm %)					
	réduites				LI ₁			LI ₂		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	B. R	B. J	B. B	B. R	B. J	B. B
1	-1	-1	-1	-1	75,61	83,33	73,33	92,50	93,33	90,00
2	+1	-1	-1	-1	63,41	66,67	75,55	93,00	73,33	99,80
3	-1	+1	-1	-1	100	66,67	65,66	100	100	61,90
4	+1	+1	-1	-1	100	100	65,66	100	100	100
5	-1	-1	+1	-1	95,70	100	100	100	100	100
6	+1	-1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
7	-1	+1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
8	+1	+1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
9	-1	-1	-1	+1	75,61	66,67	73,33	98,00	80,00	97,00
10	+1	-1	-1	+1	54,89	80,00	80,00	88,89	80,00	76,66
11	-1	+1	-1	+1	95,12	88,89	88,89	92,00	88,89	88,89
12	+1	+1	-1	+1	97,78	77,78	100	97,50	77,77	96,00
13	-1	-1	+1	+1	100	100	88,89	62,50	88,89	65,55
14	+1	-1	+1	+1	100	77,78	100	67,50	66,66	86,66
15	-1	+1	+1	+1	100	100	95,78	95,00	100	100
16	+1	+1	+1	+1	100	100	100	95,00	77,78	100
17	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100
18	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100
19	0	0	0	0	98,00	99,89	99,55	99,55	99,89	99,93

Les trois essais additionnels au point (0,0,0) ont été utilisés pour le calcul du test «Student» et du test «Fisher».

5.3.4. Interprétation des résultats

Les estimations des effets principaux et des interactions ont été calculées. Les valeurs des coefficients représentées dans les figures 9, 10, 11 et le tableau 4 montrent la signification de tous les effets.

Tableau 4 : Estimations des coefficients : Réponse Y : Rendement d'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu).

Variables	Coefficients	B. Rouge		B. Jaune		B. Bleu	
		LI ₁	LI ₂	LI ₁	LI ₂	LI ₁	LI ₂
X ₀	a ₀	76,71	92,61	96,98	89,16	74,40	91,40
X ₁	a ₁	-1,34	0,09	-0,17	-3,97	1,51	2,93
X ₂	a ₂	6,74	4,05	3,09	3,27	0,95	1,63
X ₃	a ₃	7,04	-2,20	7,77	2,10	8,18	2,20
X ₄	a ₄	-0,62	-4,69	-1,34	-5,61	2,80	-2,15
X ₁ X ₂	a ₁₂	1,62	0,48	2,51	0,46	0,10	1,82
X ₁ X ₃	a ₁₃	1,79	0,42	-2,16	-0,70	0,10	-0,71
X ₁ X ₄	a ₁₄	-0,50	0,04	-1,93	-1,87	1,27	-2,10
X ₂ X ₃	a ₂₃	-6,29	2,25	-0,75	-0,93	-0,23	3,39
X ₂ X ₄	a ₂₄	-0,12	2,53	1,34	-0,23	-3,39	-3,39
X ₃ X ₄	a ₃₄	1,28	1,28	-0,99	-1,40	1,28	1,28
X ₁ X ₂ X ₃	a ₁₂₃	-2,07	-1,00	-0,17	-0,46	-0,83	-4,04
X ₁ X ₂ X ₄	a ₁₂₄	-0,32	3,78	0,99	2,57	-2,08	0,45
X ₁ X ₃ X ₄	a ₁₃₄	0,05	0,48	-0,41	-2,80	0,33	4,32
X ₂ X ₃ X ₄	a ₂₃₄	0,78	0,53	-2,74	-1,63	0,33	-1,15
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	a ₁₂₃₄	-0,33	-1,05	5,08	1,63	-1,06	-1,06

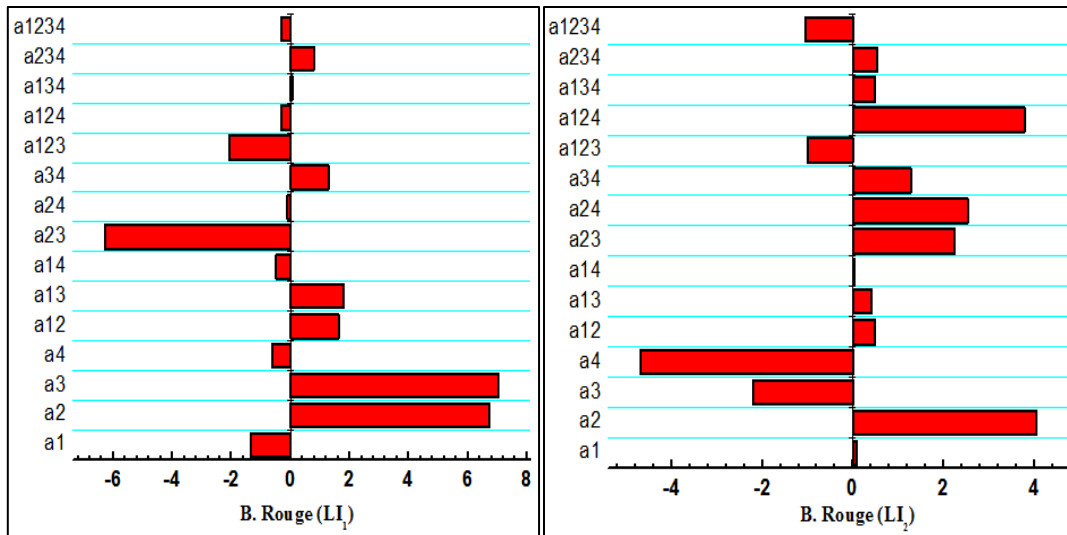


Figure 10 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Rouge par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

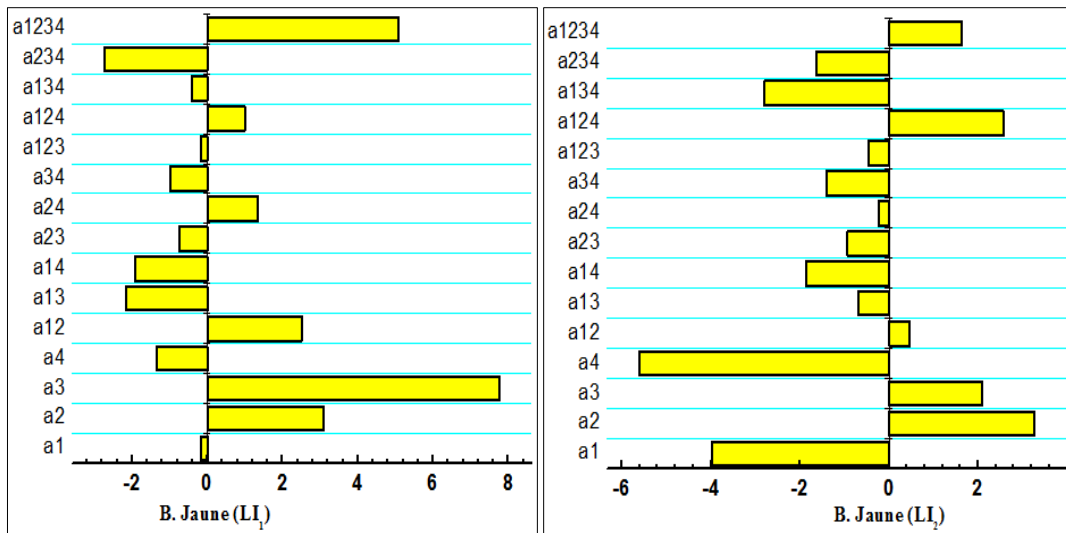


Figure 11 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Jaune par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

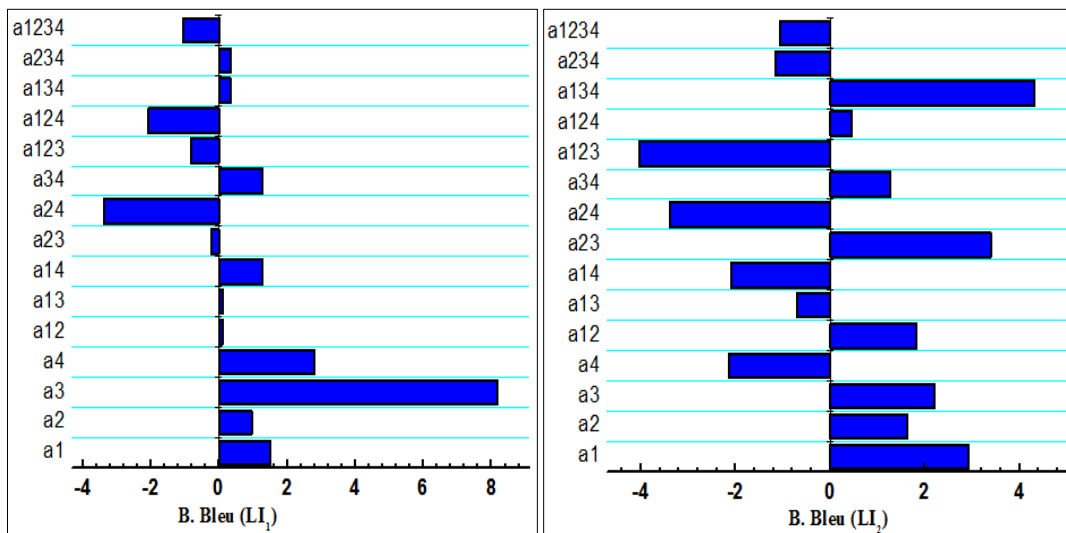


Figure 12 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Bleu par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

- Pour le Bemacid Rouge

a/ En utilisant le LI₁, on constate :

- La rétention augmente d'une manière significative avec le taux de Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄. Par contre, le pHi et la concentration du colorant ont un effet négatif sur la rétention.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), et celle du second ordre (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont positives.

- Les autres interactions ont une influence négative, celle du taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ diminue significativement la rétention du colorant.

- L'interaction entre le taux du Triton X-100, la concentration du colorant est pratiquement nulle et celle du pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est nulle.

b/ En utilisant le LI₂, on remarque :

- La rétention réduit avec le taux du de Na₂SO₄ et la concentration du colorant d'une manière significative tout en augmentant avec le taux du Triton X-100 ; l'effet du pHi est pratiquement nul.

- Toutes les interactions du premier ordre (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), du second ordre le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant agissent d'une manière significative et positive.

- Par contre, les combinaisons (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), et (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) agissent aussi d'une façon faiblement positive ; celle du pHi, la concentration du colorant est nulle alors que celle du pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant a un effet positif remarquable.

- D'autre part, les interactions pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant décroissent la rétention du colorant.

- Pour le Bemacid Jaune

a/ En utilisant le LI₁, on constate :

- La rétention augmente significativement avec le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ mais diminue avec la concentration du colorant, l'effet du pHi est négligeable.

- La rétention s'accroît avec les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), et du second ordre le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant, du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est également significative.

- Par contre, elle décroît avec les interactions (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), ainsi avec (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), celle du pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ est presque nulle.

b/ En utilisant le LI₂, on remarque :

- La rétention est réduite d'une manière significative avec le pHi et la concentration du colorant et agrandie avec le taux du Triton X-100 et du Na₂SO₄.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) agissent négativement ; d'autre part, celle du pHi, le taux du Triton X-100 augmentent la rétention.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) influent négativement sur la récupération du colorant ; par contre celle du pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant est positive.

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant favorise la rétention du colorant.

- Pour le Bemacid Bleu

a/ En utilisant le LI₁, on constate :

- La rétention s'agrandit avec le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant en notant que le taux du Na₂SO₄ a un effet positif le plus significatif.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) sont pratiquement nulles, celle du taux du Triton X-100, la concentration du colorant agit sur la rétention de la façon négative significative, les interactions (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le pHi, la concentration du colorant) agissent positivement sur l'extraction.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) diminuent la rétention de colorant, celles du (pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont positives mais d'une façon légère.

- D'autre part, les interactions du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant font décroître la récupération du colorant.

b/ En utilisant le LI₂, on remarque :

- La rétention s'agrandit avec le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et de façon remarquable et elle diminue avec la concentration du colorant.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), et de second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) favorisent la récupération du colorant.

- Les interactions (le pH_i, le taux du Na₂SO₄), (le pH_i, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), décroissent la rétention.
- Les interactions (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), (le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) ont un effet désavantageux significatif.

5.3.5. Test de Student et analyse de la variance

Après avoir réalisé les simulations retenues, il convient d'analyser les résultats obtenus et de procéder à la validation des modèles. Le modèle est la régression polynomiale de la sortie exprimée en fonction des facteurs. Pour cela, trois expériences additionnelles du point central (0,0,0) sont exigées pour estimer la valeur de l'erreur moyenne sur chaque coefficient. Pour une estimation de l'erreur expérimentale sur nos résultats, nous avons répété trois fois l'expérience du milieu en utilisant le test de Student au seuil (1-α) avec α= 0,05.

De ce fait, une analyse de variance est sollicitée pour laquelle le test de student est calculé selon l'équation (2) où Δa_i: coefficient de student ; N : nombre d'essai et σ : variance aléatoire calculée pour les trois expériences répétées.

$$\Delta a_i = t_{(\vartheta, 1-\alpha/2)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \dots\dots\dots \text{Equ (2)}$$

Ainsi, l'analyse de la variance est illustrée sur le tableau 5 qui indique qu'avec une confiance de 95% (α = 0,05), et pour une variance de 2 (pour trois expériences au point central), la valeur de t_(ϑ, 1-α/2) est égale à 2,92.

Tableau 5 : Analyse de la variance avec une confiance de 95%.

Caractéristiques	Symboles Equations	LI ₁			LI ₂		
		B. R	B. J	B. B	B. R	B. J	B. B
Rendement moyen au point (0,0,0)	Y_m	99,50	99,90	99,85	99,50	99,90	99,97
Variance aléatoire	$S^2=\sigma$	0,3496	0,0032	0,0091	0,0138	0,0032	0,0532
Racine carrée de la variance	S	0,5913	0,0057	0,0954	0,1178	0,0057	0,0023
Facteur de risqué	α	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	Δa_i	0,3961	0,0038	0,063	0,0789	0,0038	0,0015
Coefficients restants	R	12	16	16	15	16	16
Réponse du model au point (0,0,0)	a_0	76,71	96,98	74,40	92,61	89,16	91,40
Divergence du rendement moyen	d	22,7831	-6,82	25,4431	6,8825	10,73	8,5735
Erreur sur la divergence du rendement moyen	Δd	10,4782	0,0733	1,2256	1,5131	0,0733	0,0296
Rendement moyen des 16 expériences	Y_m	92,40	89,87	90,17	93,75	90,87	92,75
Variance Résiduelle	Sr^2	59615,75	1079,84	45886,67	50042,36	823,07	48744,54
Test de Fisher	F	4,10	3,68	3,68	3,74	3,68	3,68

On supprime les coefficients inférieurs à Δa_i ($|a_i| < \Delta a_i$) du modèle mathématique parce que leurs effets sur la fonction de réponse sont peu significatifs. On obtient alors les nouveaux modèles mathématiques que présente le tableau 6.

Tableau 6 : Equations mathématiques de la modélisation de plan d'expériences.

LI ₁	
Bemacid Rouge	$Y = 76,71 - 1,34 X_1 + 6,74 X_2 + 7,04 X_3 - 0,62 X_4 + 1,62 X_1X_2 + 1,79 X_1X_3 - 0,05 X_1X_4 - 6,29 X_2X_3 + 1,28 X_3X_4 - 2,07 X_1X_2X_3 + 0,78 X_2X_3X_4$
Bemacid Jaune	$Y = 96,98 - 0,17 X_1 + 3,09 X_2 + 7,77 X_3 - 1,34 X_4 + 2,51 X_1X_2 - 2,16 X_1X_3 - 1,93 X_1X_4 - 0,75 X_2X_3 + 1,34 X_2X_4 - 0,99 X_3X_4 - 0,17 X_1X_2X_3 - 0,41 X_1X_3X_4 + 0,99 X_1X_2X_4 - 2,74 X_2X_3X_4 + 5,08 X_1X_2X_3X_4$
Bemacid Bleu	$Y = 74,40 + 1,51 X_1 + 0,95 X_2 + 8,18 X_3 + 2,80 X_4 + 0,10 X_1X_2 + 0,10 X_1X_3 + 1,27 X_1X_4 - 0,23 X_2X_3 - 3,39 X_2X_4 + 1,28 X_3X_4 - 0,83 X_1X_2X_3 + 0,33 X_1X_3X_4 - 2,08 X_1X_2X_4 + 0,33 X_2X_3X_4 - 1,06 X_1X_2X_3X_4$
LI ₂	
Bemacid Rouge	$Y = 92,61 + 0,09 X_1 + 4,05 X_2 - 2,20 X_3 - 4,69 X_4 + 0,48 X_1X_2 + 0,42 X_1X_3 + 2,25 X_2X_3 + 2,53 X_2X_4 + 1,28 X_3X_4 - 1,00 X_1X_2X_3 + 3,78 X_1X_2X_4 + 0,48 X_1X_3X_4 + 0,53 X_2X_3X_4 - 1,05 X_1X_2X_3X_4$
Bemacid Jaune	$Y = 89,16 - 3,97 X_1 + 3,27 X_2 + 2,10 X_3 - 5,61 X_4 + 0,46 X_1X_2 - 0,70 X_1X_3 - 1,87 X_1X_4 - 0,93 X_2X_3 - 0,23 X_2X_4 - 1,40 X_3X_4 - 0,46 X_1X_2X_3 - 2,80 X_1X_3X_4 - 1,63 X_2X_3X_4 + 2,57 X_1X_2X_4 + 1,63 X_1X_2X_3X_4$
Bemacid Bleu	$Y = 91,40 + 2,93 X_1 + 1,63 X_2 + 2,20 X_3 - 2,15 X_4 + 1,82 X_1X_2 - 0,71 X_1X_3 - 2,10 X_1X_4 + 3,39 X_2X_3 - 3,39 X_2X_4 + 1,28 X_3X_4 - 4,04 X_1X_2X_3 + 0,45 X_1X_2X_4 + 4,32 X_1X_3X_4 - 1,15 X_2X_3X_4 - 1,06 X_1X_2X_3X_4$

Les figures 13, 14 et 15 résument les effets individuels et les combinaisons entre les différents paramètres ainsi que leurs interactions possibles retenues après établissement du test Student et l'apparition des modèles. Ces effets ont été interprétés sur la base du signe pour chaque coefficient. Les différents résultats des coefficients informent sur la capacité des effets correspondant et la façon dont ils vont agir sur le rendement d'extraction par point du trouble de Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu) en utilisant les deux liquides ioniques.

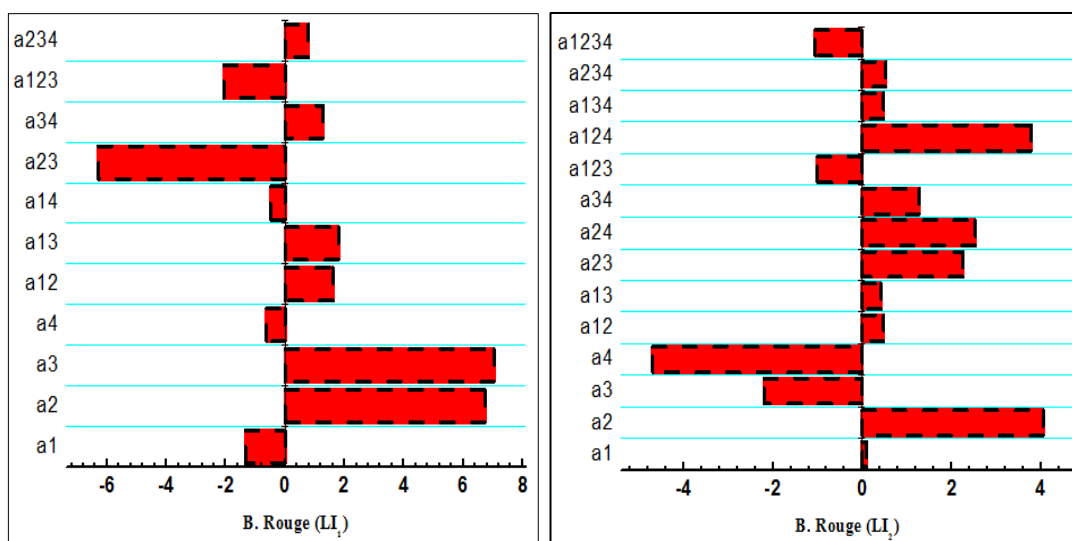


Figure 13 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Rouge par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques.

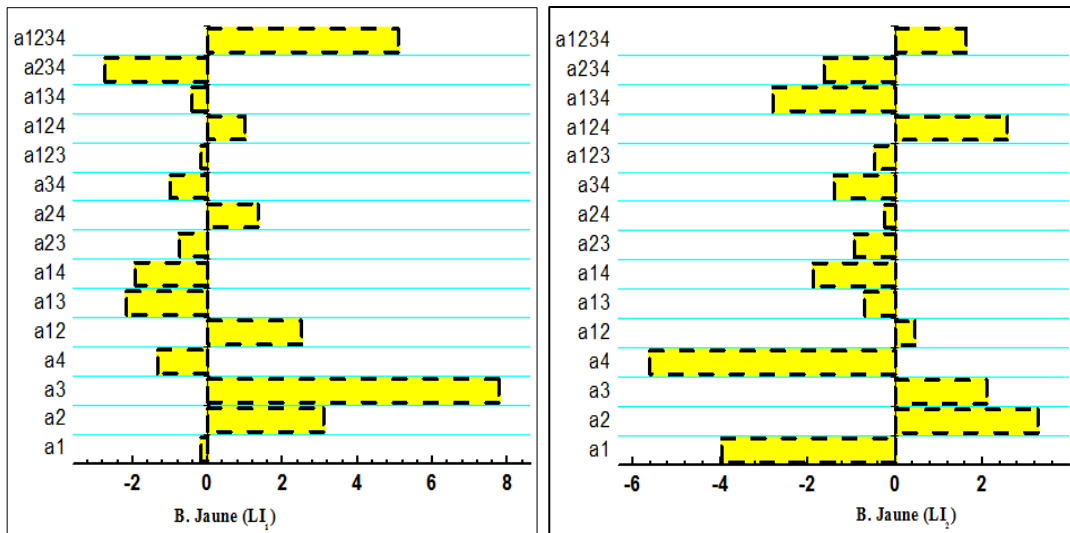


Figure 14 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Jaune par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques.

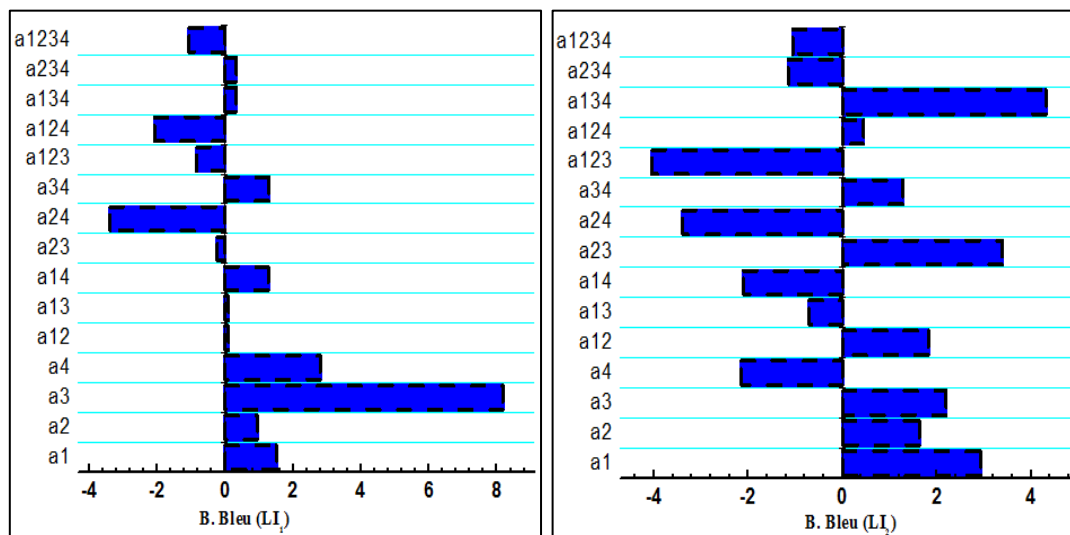


Figure 15 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Bleu par point de trouble en utilisant en utilisant les deux liquides ioniques.

Les figures précédentes indiquent que :

- Concernant le Bemacid Rouge
 - a/ En utilisant le LI₁ :
 - Les effets de taux du Triton X-100 et de taux du Na₂SO₄ sont positifs et importants, et leurs augmentations accentuent le rendement d'extraction du Bemacid Rouge, le pH_i et la concentration du colorant a montré un effet négatif faible.
 - Les combinaisons entre le pH_i et le taux du Triton X-100, entre pH_i et le taux du Na₂SO₄ et entre le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant sont positives. Celles du taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ sont importantes négativement.

- L'interaction entre le pH_i et le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ est à influence négative ; celle entre le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant montre une influence positive sur le rendement d'extraction par point de trouble.

b/ En utilisant le LI₂ :

- L'effet de taux du Triton X-100 est favorable d'une manière significative, et son augmentation étale le rendement d'extraction du Bemacid Rouge. Le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant réduisent le rendement d'extraction par point de trouble. En notant ainsi un effet nul du pH_i ; par contre, celui du Na₂SO₄ est important.

- Les interactions du premier ordre montrent une influence profitable sur le rendement d'extraction par point de trouble du Bemacid Rouge.

- Les combinaisons (le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont négatives. Celles entre pH_i et le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant, le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant, sont positives et d'une manière remarquable pour celle entre le pH_i et le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant.

- Concernant le Bemacid Jaune

a/ En utilisant le LI₁ :

- D'après le modèle présenté ci-dessus, il paraît que le taux du Na₂SO₄ a une influence très appréciable dans le sens d'amélioration la rétention du Bemacid Jaune. De même, on note une influence positive pour le taux du Triton X-100. L'effet de la concentration du colorant est négatif et celui du pH_i est presque nul.

- Les combinaisons (le pH_i, le taux du Triton X-100) et (le taux du Triton X-100, concentration du colorant) sont avantageuses ;

- Les combinaisons (le pH_i, le taux du Na₂SO₄), (le pH_i, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux de Na₂SO₄) et (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont défavorables.

- L'interaction du second ordre entre le pH_i, le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant est positive ; par contre, celle entre le taux de Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant diminuent le rendement d'extraction du Bemacid Jaune. Aussi, celle entre pH_i et le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ est faible comme celle entre pH_i et le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant.

- L'interaction quaternaire entre pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant est avantageuse sur la rétention du Bemacid Jaune.

b/ En utilisant le LI₂ :

- Le modèle présenté ci-dessus montre que le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ a une influence positive dans le sens d'amélioration la rétention du Bemacid Jaune. Au contraire, le pHi et la concentration du colorant diminuent significativement la rétention.

- Les combinaisons entre deux facteurs (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), et (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont négatives sauf celle entre le pHi et le taux du Triton X-100 est positive.

- L'interaction du second ordre entre le pHi et le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant a une influence positive dans le sens à améliorer le rendement d'extraction par point de trouble du Bemacid Jaune.

- D'autre part, les combinaisons (le pHi, le taux de Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) font diminuer le rendement d'extraction.

- L'interaction quaternaire entre pHi et le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ et de la concentration du colorant est avantageuse sur la rétention.

- Concernant le Bemacid Bleu

a/ En utilisant le LI₁ :

- Les effets de pHi, du taux du Triton X-100, du taux du Na₂SO₄ et de la concentration du colorant sont avantageux en notant que celui du Na₂SO₄ s'avère important.

- La rétention est influée faiblement pour les combinaisons (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), la combinaison entre le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant agit sur la rétention de la façon négative significative et positivement avec la combinaison entre le pHi et la concentration du colorant.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et celle ternaire entre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant sont désavantageuses pour la rétention du Bemacid Bleu. Inversement, pour celles relatives aux systèmes (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant).

b/ En utilisant le LI₂ :

- Les effets du pH_i, du taux du Triton X-100, et du taux du Na₂SO₄ favorisent l'extraction tout en notant que celui de la concentration du colorant est désavantageux.
- Les combinaisons (le pH_i et le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant) sont positives et leurs augmentations font accroître le rendement d'extraction de Bemacid Bleu. La rétention décroît avec les combinaisons (le pH_i, le taux du Na₂SO₄), (le pH_i, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant).
- Les interactions du second ordre entre le pH_i, le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ diminue la rétention du colorant ; alors que, celle entre le pH_i, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant l'augmente, d'une façon palpable pour les deux.
- D'autre part, l'interaction entre pH_i, le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant a un effet positif. Celle entre le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant est désavantageuse.
- L'interaction du troisième ordre entre le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant est défavorable pour la rétention du Bemacid Bleu.

5.3.6. Lissage des points

La validité de ces modèles nécessite la vérification du lissage pour s'assurer que les rendements d'extraction prévus (calculés) ($Rdm_{prév}$) par les équations présentées dans le tableau 7 soient du même ordre que celles trouvées par les expériences (Rdm_{obs}). A cet effet, le tableau 7 décrit le lissage des rendements.

Tableau 7 : Vérification du lissage entre les rendements prévus et observés.

Liquide ionique utilisé pour l'extraction du colorant / Colorants		Relation entre $Rdm_{prév}$ et Rdm_{obs}	Coefficient du corrélation (R)
LI ₁	Bemacid Rouge	$Rdm_{prév} = 0,8457 Rdm_{observé} - 0,1996$	0,9986
	Bemacid Jaune	$Rdm_{prév} = 0,9273 Rdm_{observé} + 7,2001$	0,9995
	Bemacid Bleu	$Rdm_{prév} = 0,9547 Rdm_{observé} + 3,2227$	0,9992
LI ₂	Bemacid Rouge	$Rdm_{prév} = 0,9974 Rdm_{observé} - 0,1079$	0,9992
	Bemacid Jaune	$Rdm_{prév} = 0,8507 Rdm_{observé} + 13,4748$	0,9958
	Bemacid Bleu	$Rdm_{prév} = 0,9918 Rdm_{observé} + 0,8740$	0,9970

D'après les valeurs des coefficients de corrélation R, on distingue que le plan d'expériences complet 2^4 est adapté pour l'extraction des trois colorants Bemacid avec les deux liquides ioniques.

Il faut donc s'assurer que le modèle mathématique retenu représente approximativement les réponses mesurées (rendement d'extraction). Le tableau 7 compare les rendements expérimentaux avec ceux calculés par le modèle décrit par les équations présentées dans le tableau 6.

Les valeurs du coefficient de corrélation R et les pentes des droites des moindres carrés confirment le lissage des résultats (Fig 16).

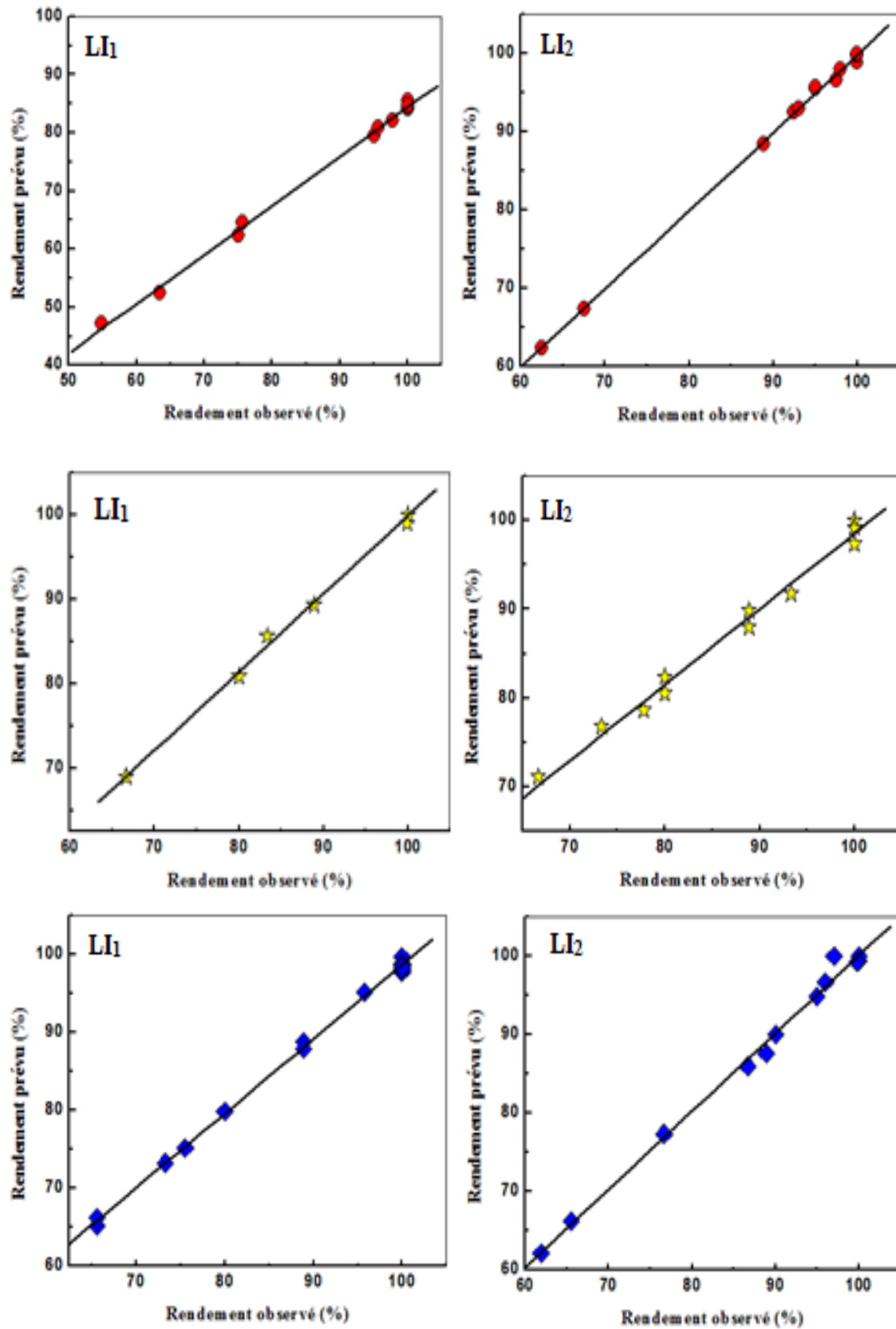


Figure 16 : Les rendements observés et prévus d'extraction par point de troubles des trois Bemacid en utilisant les deux liquides ioniques (LI₁, LI₂).

5.3.7. Réponses de surface

Afin de voir l'effet combiné des facteurs (P, T, S, C) sur l'extraction, nous nous sommes intéressés à la représentation à trois dimensions du rendement en fonction de ces quatre facteurs et cela afin de mieux observer l'influence simultanée de deux facteurs sur l'extraction. Les graphes pour quelques systèmes comme exemples sont représentés sur les figures 17, 18, 19, 20, 21 et 22 :

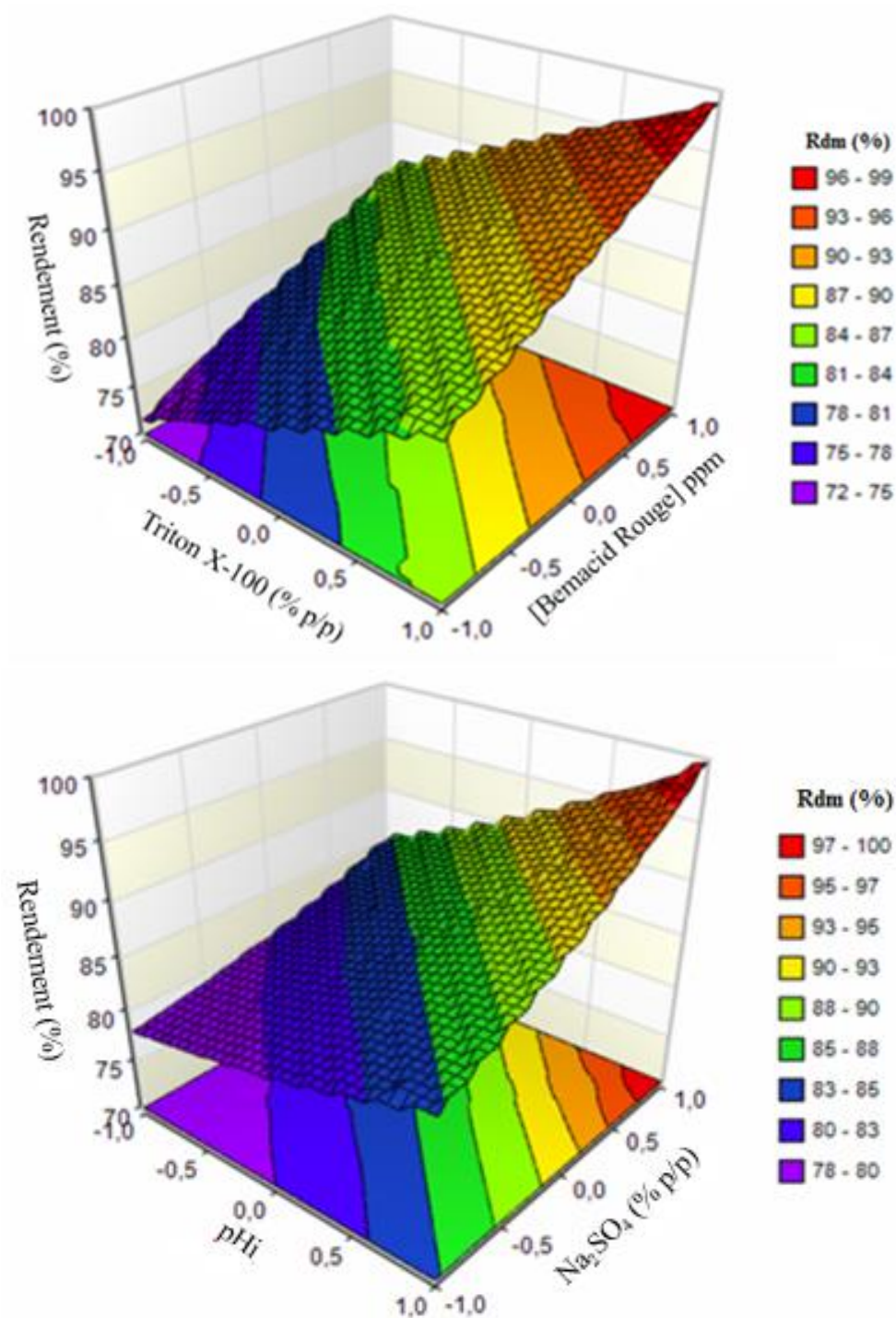


Figure 17 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le thiocyanate de trioctylmethyl ammonium.

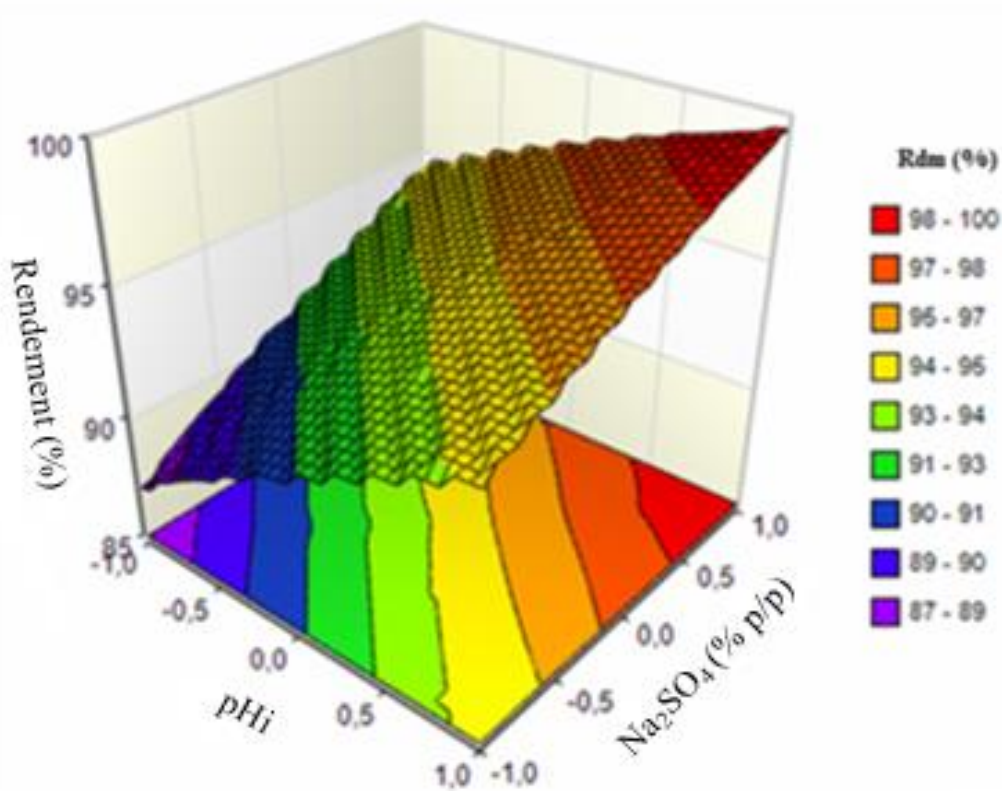
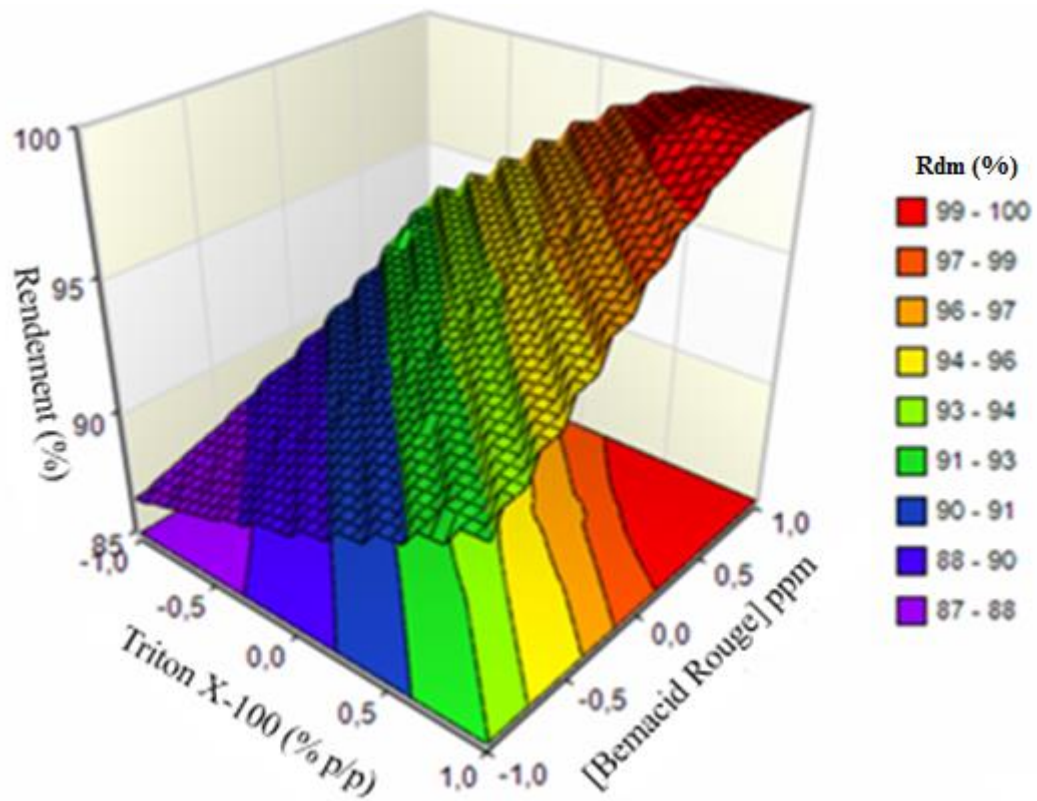


Figure 18 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

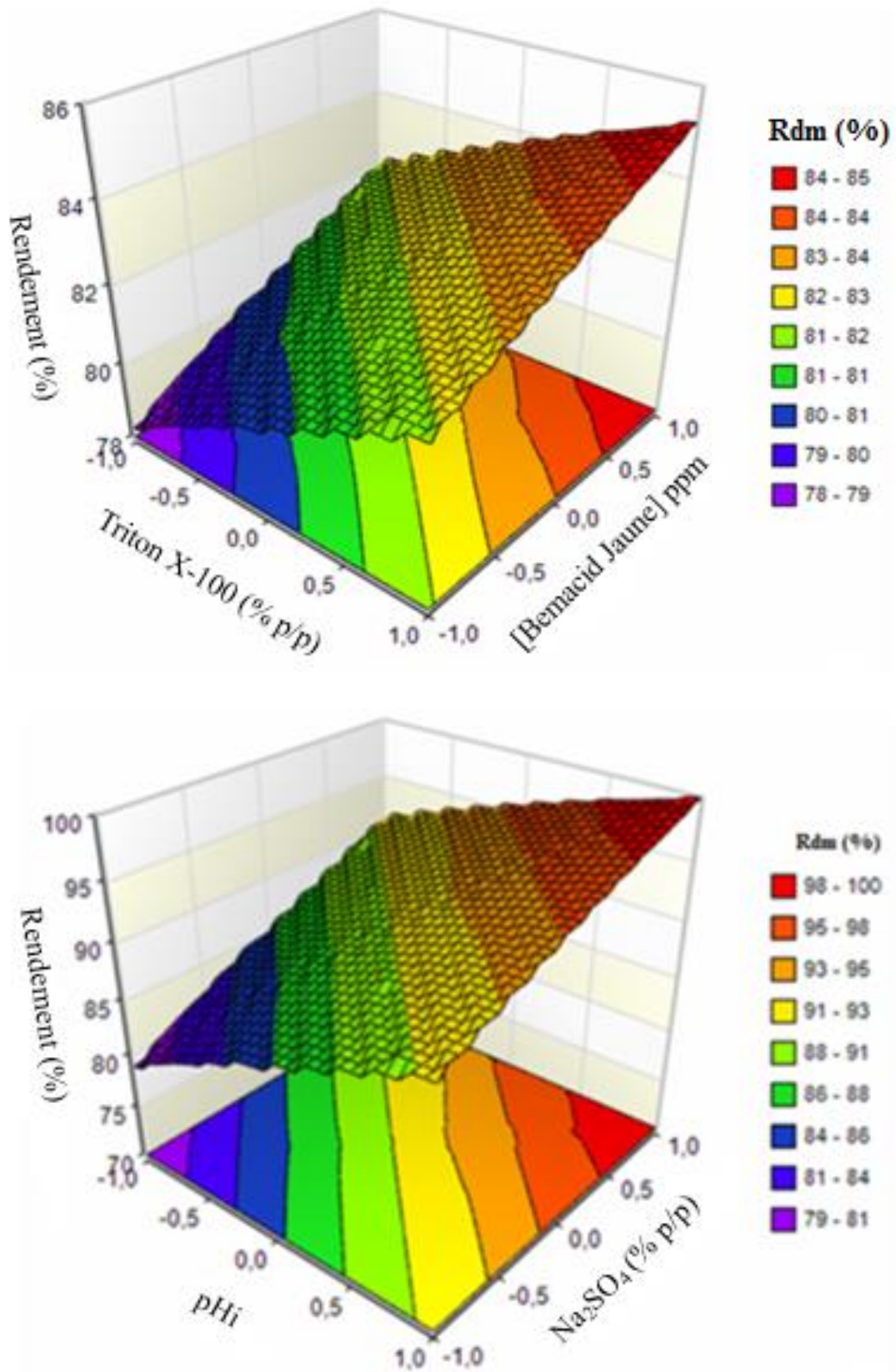


Figure 19 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium.

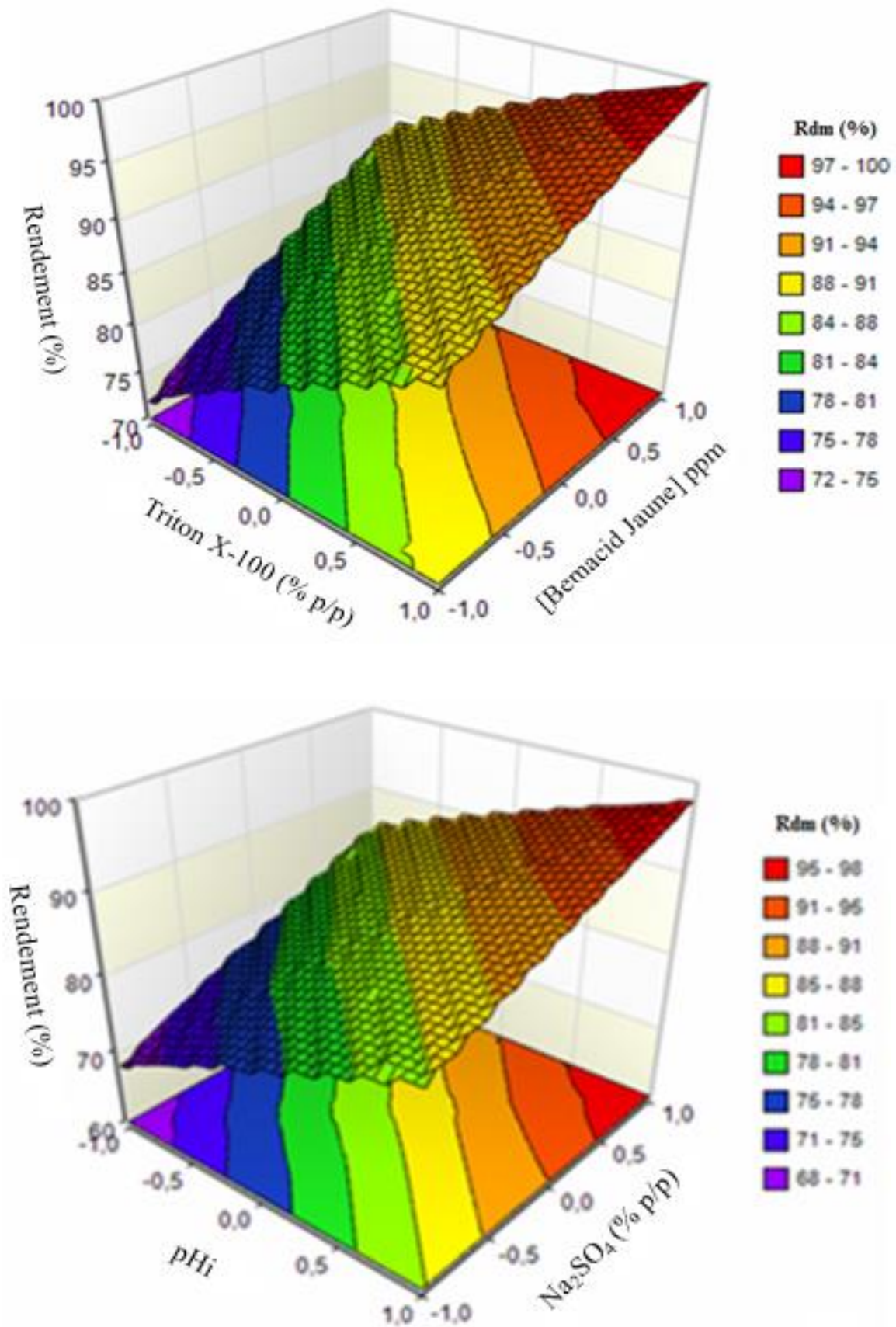


Figure 20 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

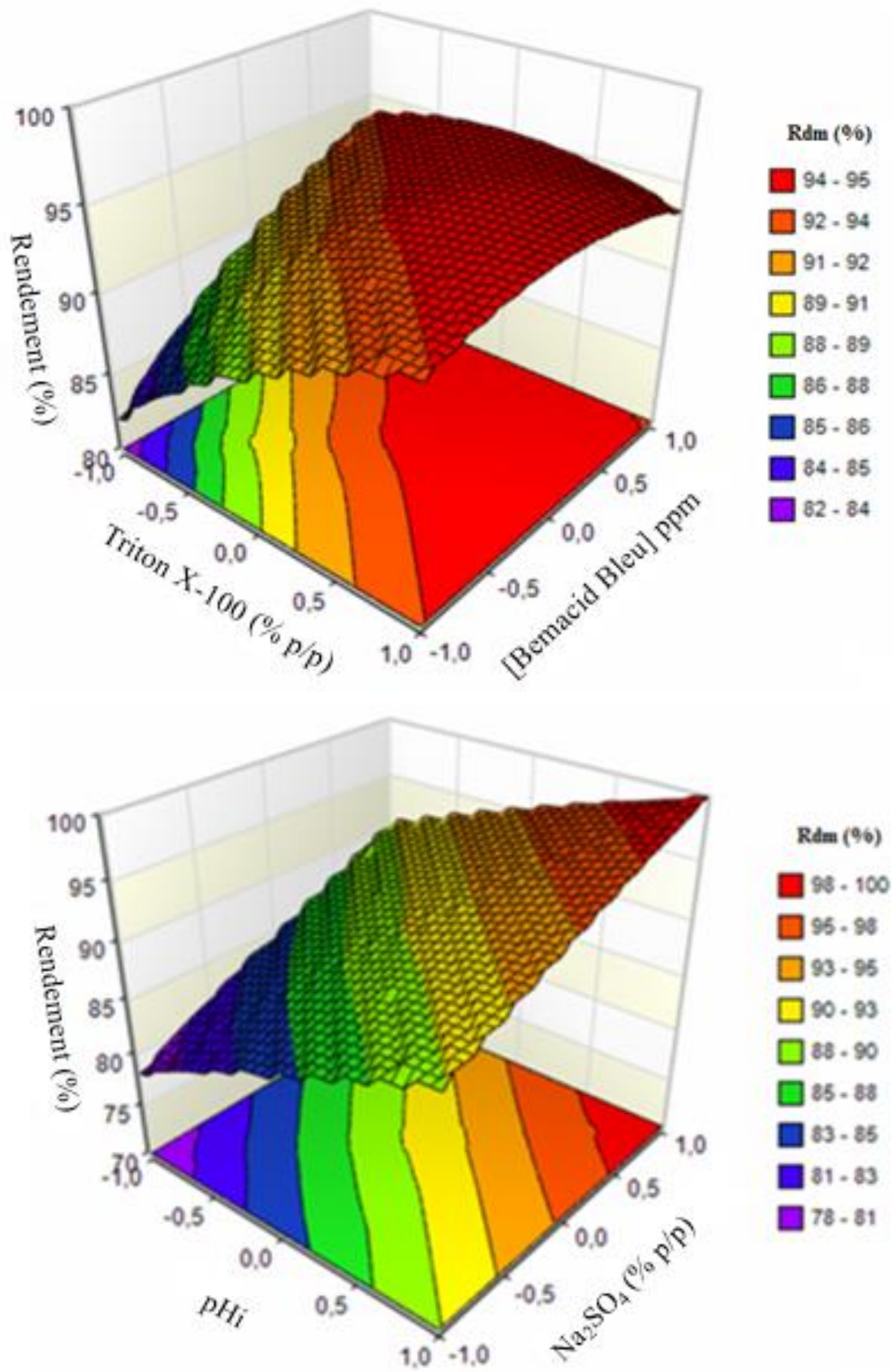


Figure 21 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium.

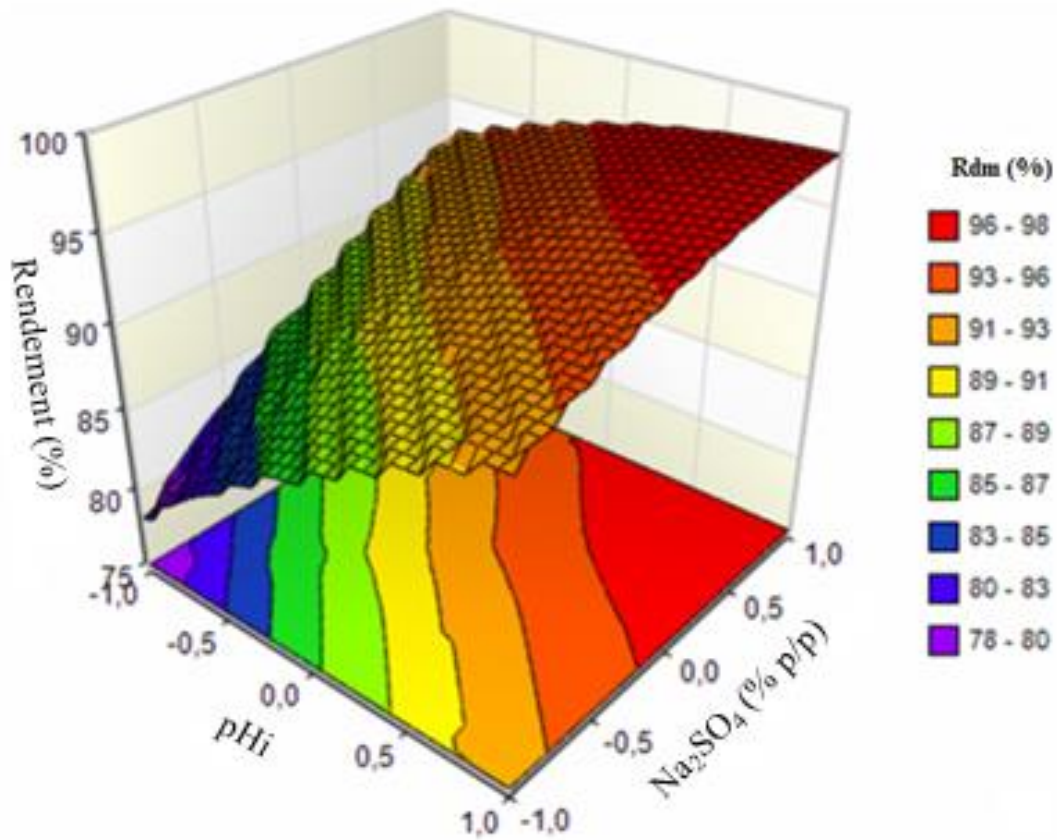
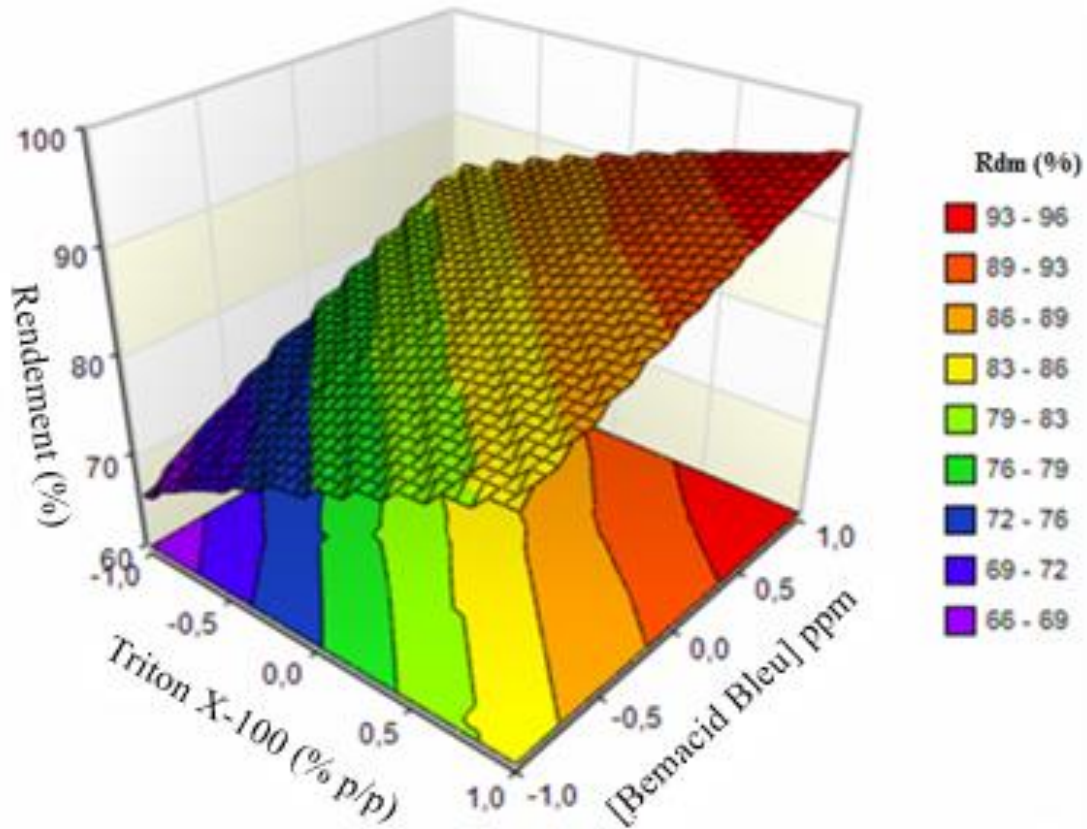


Figure 22 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

5.4. Effets des quatre facteurs sur le rendement d'extraction de colorants

5.4.1. Effet du pH

Le pH est le facteur le plus important pour l'extraction par point de trouble car régulant la partition de la phase micellaire cible pour les molécules organiques [27]. Il augmente le coefficient de partage de l'analyte entre le coacervat et la phase aqueuse. Son effet est fonction des caractéristiques des tensioactifs et des analytes [28]. Notez que le pourcentage de récupération du colorant est inférieur en milieu acide et augmente avec le pH [3]. Il est de l'ordre de 80 % au pH acide et augmente au 85 %, 91 %, 90 % au pH basique respectivement avec les Bemacid Rouge, Jaune et Bleu en utilisant LI₁, et de 87 à 94 % (Rouge), de 68 à 85 % (Jaune) et de 78 à 93 % (Bleu) en utilisant le LI₂.

Ces résultats peuvent être expliqués par les caractéristiques des molécules de colorant en solution. Le pH affecte le mécanisme de réactivité et la formation de micelles [29].

A pH acide, l'efficacité est moins quantitative qu'en milieu basique. La formation des complexes est incomplète en milieu acide [30] et le caractère ionique du groupe oxy du tensioactif non ionique croit, favorisant la CMC et conduisant à une diminution de la solubilité des colorants dans les micelles [31]. D'autre part, à pH basique, la CMC est abaissée en raison de l'hydrophobicité des groupes oxy qui provoque la fissuration tout en augmentant la taille des micelles ainsi que le nombre d'agrégations. Par conséquent, leur solubilisation est favorisée, entraînant une amélioration de l'extraction [30, 31].

5.4.2. Effet du sel Na₂SO₄

Le point de trouble des solutions micellaires peut être contrôlé en ajoutant des sels, des alcools, des tensioactifs non ioniques et certains composés organiques (relargage) [32]. L'ajout de sel à la solution facilite la séparation de phases et augmente le transfert de masse de l'analyte de la phase aqueuse à la phase riche en tensioactif [30,31]. Dans ce concept, Na₂SO₄ a été étudié en tant qu'électrolyte dans la plage de 1 à 10 % en masse.

De plus, la présence de petites quantités du sel inorganique provoque une diminution de la température du point de trouble. Par conséquent, il est essentiel de prendre en compte les effets secondaires de l'électrolyte, à savoir le relargage [33]. Pour ces raisons, le sel de Na₂SO₄ a été choisi et son effet sur le processus d'extraction a été examiné.

On peut remarquer que le rendement augmente de 90 à 100 % pour les trois colorants avec les deux liquides ioniques (LI₁, LI₂) en ajoutant plus de Na₂SO₄. La déshydratation des groupes ethoxy sur la surface extérieure des micelles est favorisée en présence des sels conduisant à l'augmentation des agrégats et par suite la solubilisation d'une plus grande quantité de colorants [13,34].

Cet effet pourrait s'expliquer par la charge de surface supplémentaire lorsque la concentration en Na_2SO_4 est très élevée, ce qui modifie la structure moléculaire du tensioactif et ainsi, le processus de formation des micelles [32]. Une concentration en Na_2SO_4 de 10 % (en masse) a été alors adoptée comme valeur optimale.

5.4.3. Effet de la concentration de colorant

Les figures précédentes indiquent que l'extraction s'accroît avec l'augmentation de la concentration de Bemacid Rouge, Jaune et Bleu. En milieu basique, le rendement d'élimination est d'environ 85% pour une concentration de 10 ppm. Lorsque cette dernière augmente à 100 ppm, le pourcentage de récupération est total en utilisant LI_1 et LI_2 . On peut expliquer plus le colorant est solubilisé, la répulsion inter-micellaire diminue augmentant ainsi la taille des micelles et donc le volume de la phase coacervat augmente. Aussi, cette amélioration du rendement avec celle de la concentration initiale du colorant peut être due à l'accroissement du nombre de moles du colorant solubilisées par mole de tensioactif [35].

5.4.4. Effet du Triton X-100

La variation du rendement d'extraction en fonction des pourcentages en masse du Triton X-100 a été suivie dans la plage de 2 à 10 % (p/p). Comme le montre les figures précédentes, à 2% et 10% du Triton X-100, des rendements d'extraction de 70 % et 100 % ont été obtenus. Pour de faibles pourcentages de tensioactif non ionique, la récupération par extraction du complexe est probablement due à l'insuffisance des assemblages pour piéger le complexe hydrophobe quantitativement [28, 33]. Les pourcentages d'extraction augmentent progressivement avec le pourcentage de Triton X-100, ce qui peut être dû à l'augmentation de la viscosité de la phase de coacervat [36] contenant « Triton X-100 + liquide ionique ». Le Triton X-100 a une viscosité de 27 cP à 25 °C, celle du mélange "Triton X-100 2% + liquide ionique 100 ppm" est de 390 cP. Plus le Triton X-100 est ajouté au liquide ionique et plus la viscosité augmente à cause de la diminution du volume de la phase aqueuse [37] à des concentrations plus élevées de Triton X-100. La concentration en micelles dans la solution varie proportionnellement avec la concentration en tensioactif. Plus celle-ci est élevée, plus la solubilisation des colorants dans la phase coacervat sera importante. En conséquence, l'efficacité d'extraction s'accroît [36, 37-40].

6. Extraction par point de trouble des trois colorants Bemacid en présence du Ni (II)

6.1. Introduction

Dans cette étude, les expériences ont été menées à la température ambiante. On fait appel à l'application du plan factoriel 2^4 pour extraire les trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune et

Bleu) à partir de solutions aqueuses en présence du sulfate du nickel (II) heptahydraté (4% p/p). Le nombre d'expériences effectuées est de 16 avec 3 expériences au centre pour juger de la validité des mesures.

Faudrait-il aussi noter que nous avons respecté les mêmes facteurs et domaine d'étude précédents.

6.2. Matrice d'expériences / plan d'expérimentation

Le tableau 8 illustre la matrice des expériences à réaliser. Afin d'exécuter les essais qu'elle contient, il faut traduire ses variables codées (normées) en variables réelles.

La matrice d'expériences utilisée est donnée par le tableau 8 pour pouvoir exécuter les expériences choisies, cette matrice écrite en variables codées ou normées doit être traduite en variables réelles pour donner le plan d'expérimentation.

Tableau 8 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu) avec 100 ppm du liquide ionique (En présence du Ni (II)).

N°	Variables				Réponses (Rdm %)					
	réduites				LI ₁			LI ₂		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	B. R	B. J	B. B	B. R	B. J	B. B
1	-1	-1	-1	-1	95,61	96,61	97,77	98,61	99,66	99,77
2	+1	-1	-1	-1	100	100	100	100	100	100
3	-1	+1	-1	-1	95,12	95,12	97,12	95,12	95,12	99,00
4	+1	+1	-1	-1	100	100	100	100	100	100
5	-1	-1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
6	+1	-1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
7	-1	+1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
8	+1	+1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
9	-1	-1	-1	+1	95,12	96,12	99,60	97,12	97,12	98,88
10	+1	-1	-1	+1	100	100	100	100	100	100
11	-1	+1	-1	+1	95,12	98,50	98,77	100	98,50	98,77
12	+1	+1	-1	+1	100	100	100	100	100	100
13	-1	-1	+1	+1	100	100	100	100	100	100
14	+1	-1	+1	+1	96,24	97,24	97,00	99,24	98,24	98,00
15	-1	+1	+1	+1	100	100	100	100	100	100
16	+1	+1	+1	+1	100	100	100	100	100	100
17	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100
18	0	0	0	0	99,80	99,55	99,00	99,50	99,00	99,88
19	0	0	0	0	99,00	98,99	99,88	99,00	99,00	99,22

6.3. Interprétation des résultats

Les estimations des effets principaux et des interactions ont été calculées et les valeurs des coefficients sont représentées dans le tableau 9 et les figures 23, 24, 25.

Tableau 9 : *Estimations des coefficients : Réponse Y : Rendement d'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu).*

Variables	Coefficients	B. Rouge		B. Jaune		B. Bleu	
		LI ₁	LI ₂	LI ₁	LI ₂	LI ₁	LI ₂
X ₀	a ₀	98,57	99,38	98,97	99,29	99,39	99,61
X ₁	a ₁	0,80	0,44	0,57	0,41	0,19	0,08
X ₂	a ₂	0,17	0,007	0,19	-0,07	0,08	0,05
X ₃	a ₃	0,80	0,44	0,57	0,41	0,19	0,08
X ₄	a ₄	-0,22	0,13	0,006	-0,04	0,02	-0,16
X ₁ X ₂	a ₁₂	0,22	0,07	0,09	0,25	0,23	0,15
X ₁ X ₃	a ₁₃	-1,19	-0,52	-0,86	-0,59	-0,51	-0,29
X ₁ X ₄	a ₁₄	-0,17	-0,21	-0,29	-0,13	-0,34	-0,04
X ₂ X ₃	a ₂₃	0,22	0,07	0,09	0,25	0,23	0,15
X ₂ X ₄	a ₂₄	0,22	0,37	0,34	0,40	0,14	0,14
X ₃ X ₄	a ₃₄	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
X ₁ X ₂ X ₃	a ₁₂₃	0,17	0,007	0,19	-0,07	0,08	0,05
X ₁ X ₂ X ₄	a ₁₂₄	0,17	-0,29	-0,05	-0,04	0,16	0,07
X ₁ X ₃ X ₄	a ₁₃₄	-0,22	0,13	0,006	-0,04	0,02	-0,16
X ₂ X ₃ X ₄	a ₂₃₄	0,17	-0,29	-0,05	-0,21	0,16	0,07
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	a ₁₂₃₄	0,22	0,37	0,34	0,40	0,14	0,14

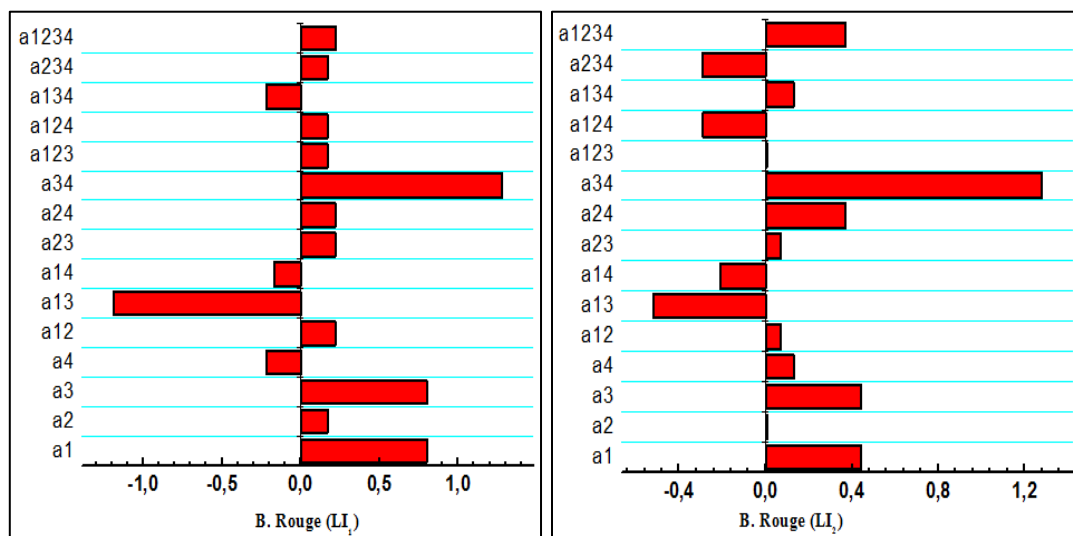


Figure 23 : *Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Rouge par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.*

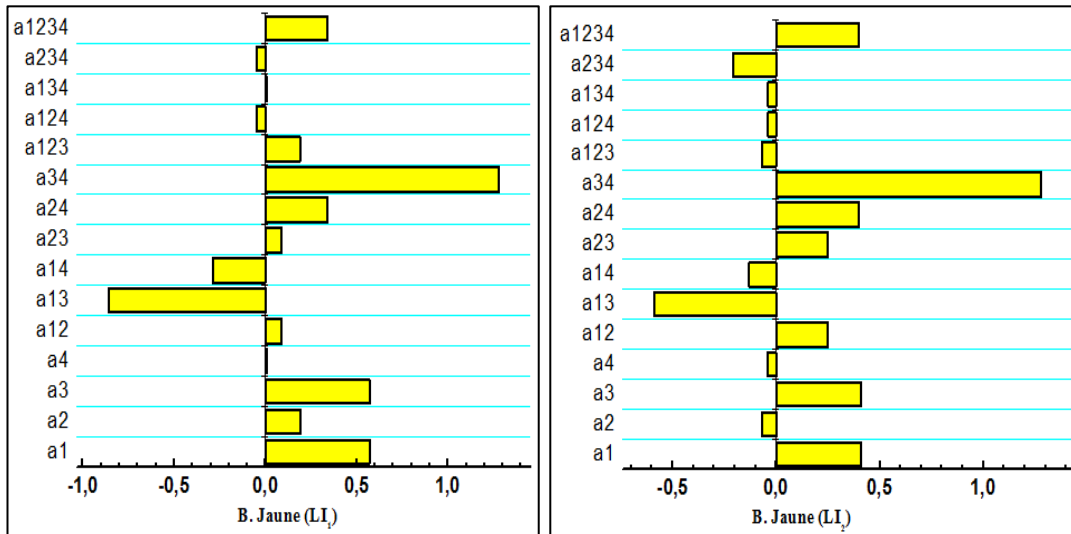


Figure 24 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Jaune par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

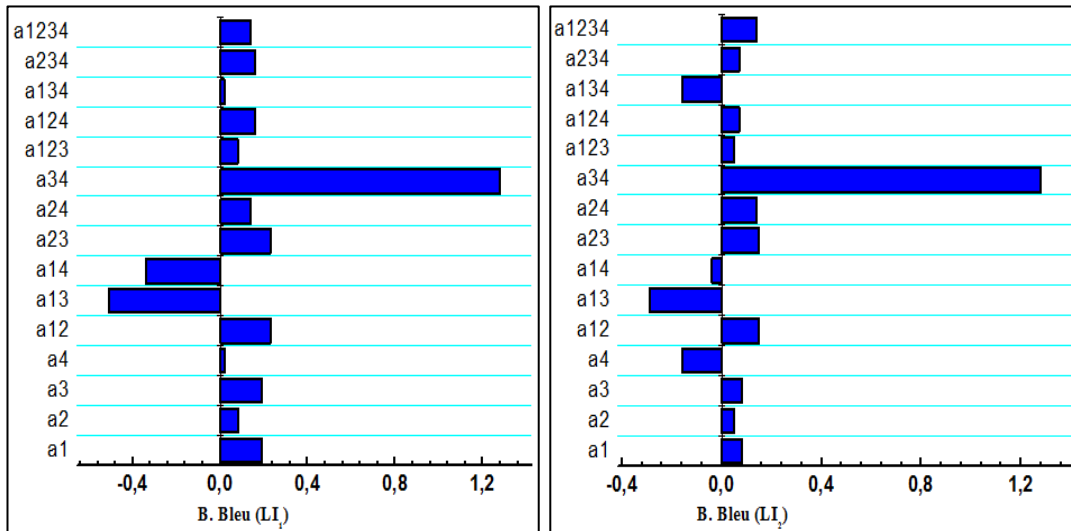


Figure 25 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Bleu par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

On constate que la rétention de colorant par le LI₁ :

- Pour le Bemacid Rouge
 - Elle augmente d'une manière significative avec le pH_i et le taux du Na₂SO₄ et faiblement avec la quantité de Triton X-100. Par contre, la concentration du colorant a un effet négatif sur la rétention.
 - Les interactions du premier ordre (le pH_i, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) ont un effet positif faible. Le taux du Na₂SO₄ combiné à la concentration du colorant a un effet positif significatif. La rétention diminue d'une façon remarquable pour la combinaison (le pH_i,

le taux du Na₂SO₄) alors que pour celle se rapportant au (le pHi, la concentration du colorant) est faiblement négatif.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) étaient positives sauf celle du pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant était négative.

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant a une influence positive faible.

- Pour le Bemacid Jaune

- La rétention s'accroît avec le pHi, le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄; l'effet de la concentration du colorant est nul. Elle augmente légèrement avec les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et significativement avec celle du taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant.

- Elle diminue d'une façon remarquable avec celle du pHi, le taux du Na₂SO₄ et d'une façon faible avec le pHi, la concentration du colorant.

- D'autre part, les interactions du second ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ a un effet positif, (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) réduit légèrement la rétention du colorant mais celle du pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant a effet nul.

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est positive.

- Pour le Bemacid Bleu

- La rétention augmente avec le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et légèrement avec la concentration du colorant.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) ont un effet positif mais celle du taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est positive significativement, celles du (pHi, le taux du Na₂SO₄) et (le pHi, la concentration du colorant) agissent d'une façon négative.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100,

le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) augmente la rétention, celle du pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant a un effet pratiquement nul.

- D'autre part, l'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant accroît la récupération du colorant.

On remarque que la rétention de colorant par le LI₂ :

- Pour le Bemacid Rouge

- La rétention augmente avec le pHi, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant et l'effet de taux du Triton X-100 est pratiquement nul.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, la concentration du colorant) agissent d'une manière négative, celles du (taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) accroissent la rétention et celle du taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant agit d'une manière positive significative.

- D'autre part, les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) agissent négativement ; par contre, celle du pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant a un effet positif et celle du pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ est nulle.

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant agrandie la rétention du colorant.

- Pour le Bemacid Jaune

- La rétention décroît d'une manière faible avec le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant et s'agrandit avec le pHi et le taux du Na₂SO₄.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, la concentration du colorant), et les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) agissent négativement sur la récupération du colorant.

- Par contre, les interactions du (pHi, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et celle du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant ont un effet positif.

- L'interaction le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant favorise significativement la rétention du colorant.

- Pour le Bemacid Bleu

- La récupération du colorant s'agrandit avec le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et décroît avec la concentration du colorant.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) agissent faiblement positive, celle du taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant agrandie significativement la rétention.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant augmentent la récupération du colorant.

- Contrairement les interactions (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, la concentration du colorant), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) ont un effet désavantageux.

6.4. Test de Student et analyse de la variance

Pour des raisons de reproductibilité du modèle mathématique, nous devons vérifier si celui-ci décrit le processus étudié en identifiant les coefficients pouvant être négligés et les effets individuels ou combinés les plus influents sur le processus d'extraction moyennant le test de Student [41].

Les propriétés du modèle dépendent fortement de l'exactitude des expériences. Dans notre cas, trois expériences supplémentaires au point central (0, 0, 0) ont été indispensables pour évaluer l'erreur moyenne dans chaque valeur du coefficient utilisant la variance aléatoire. Le tableau 10 récapitule les calculs effectués.

Tableau 10 : Analyse de la variance avec une confiance de 95%.

Caractéristiques	Symboles Equations	LI ₁			LI ₂		
		B. R	B. J	B. B	B. R	B. J	B. B
Rendement moyen au point (0,0,0)	Y_m	99,50	99,50	99,50	99,50	99,50	99,50
Variance aléatoire	$S^2=\sigma$	0,1568	0,1311	0,1777	0,1250	0,2222	0,0622
Racine carrée de la variance	S	0,3959	0,3820	0,4216	0,3535	0,4714	0,2494
Facteur de risqué	α	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	Δa_i	0,2652	0,2425	0,2824	0,2368	0,3157	0,1671
Coefficients restants	R	5	8	4	9	7	5
Réponse du model au point (0,0,0)	a_0	98,57	98,97	99,39	99,38	99,29	99,65
Divergence du rendement moyen	d	0,9243	0,5256	0,1087	0,1193	0,2100	0,1512
Erreur sur la divergence du rendement moyen	Δd	0,9243	4,6488	5,4132	4,5393	6,0524	3,2029
Rendement moyen des 16 expériences	Y_m	98,73	99,05	99,42	99,39	99,29	99,65
Variance Résiduelle	Sr^2	11807,9	15135,4	11989,5	16775,4	13947,3	12050,9
Test de Fisher	F	6,94	4,74	6,94	4,46	5,14	6,94

On supprime du modèle mathématique les coefficients inférieurs à Δa_i ($|a_i| < \Delta a_i$) vu leurs faibles effets sur la fonction de réponse. Les nouveaux modèles mathématiques sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Equations mathématiques de la modélisation de plan d'expériences.

LI₁	
Bemacid Rouge	$Y = 98,57 + 0,80 X_1 + 0,80 X_3 - 1,19 X_1X_3 + 1,28 X_3X_4$
Bemacid Jaune	$Y = 98,97 + 0,57 X_1 + 0,57 X_3 - 0,86 X_1X_3 - 0,29 X_1X_4 + 0,34 X_2X_4 + 1,28 X_3X_4 + 0,34 X_1X_2X_3X_4$
Bemacid Bleu	$Y = 99,39 - 0,51 X_1X_3 - 0,34 X_1X_4 + 1,28 X_3X_4$
LI₂	
Bemacid Rouge	$Y = 99,38 + 0,44 X_1 + 0,44 X_3 - 0,52 X_1X_3 + 0,37 X_2X_4 + 1,28 X_3X_4 - 0,29 X_1X_2X_4 - 0,29 X_2X_3X_4 + 0,37 X_1X_2X_3X_4$
Bemacid Jaune	$Y = 99,29 + 0,41 X_1 + 0,41 X_3 - 0,39 X_1X_3 + 0,40 X_2X_4 + 1,28 X_3X_4 + 0,40 X_1X_2X_3X_4$
Bemacid Bleu	$Y = 99,65 - 0,16 X_4 - 0,29 X_1X_3 + 1,28 X_3X_4 - 0,16 X_1X_3X_4$

Les effets individuels, la combinaison entre les différents paramètres ainsi que leurs interactions possibles, retenues après établissement du test Student's et l'apparition de modèles (tableau 11), sont indiqués dans les figures 26, 27 et 28. Ces effets ont été interprétés sur la base du signe pour chaque coefficient. Les différents résultats des coefficients définissent la capacité des effets correspondants et la façon dont ils vont agir sur le rendement d'extraction par point du trouble de Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu) en utilisant les deux liquides ioniques.

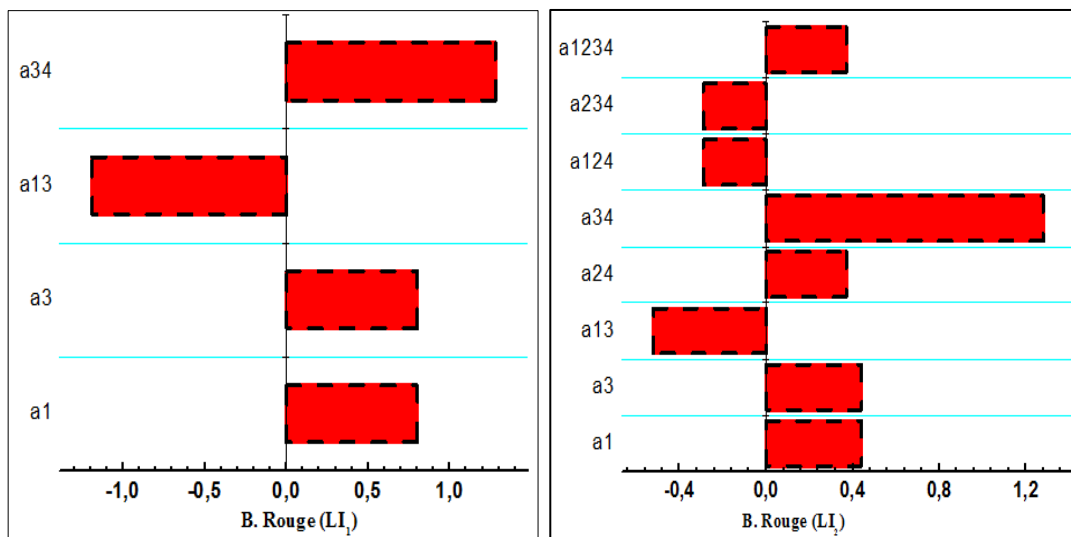


Figure 26 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Rouge par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques.

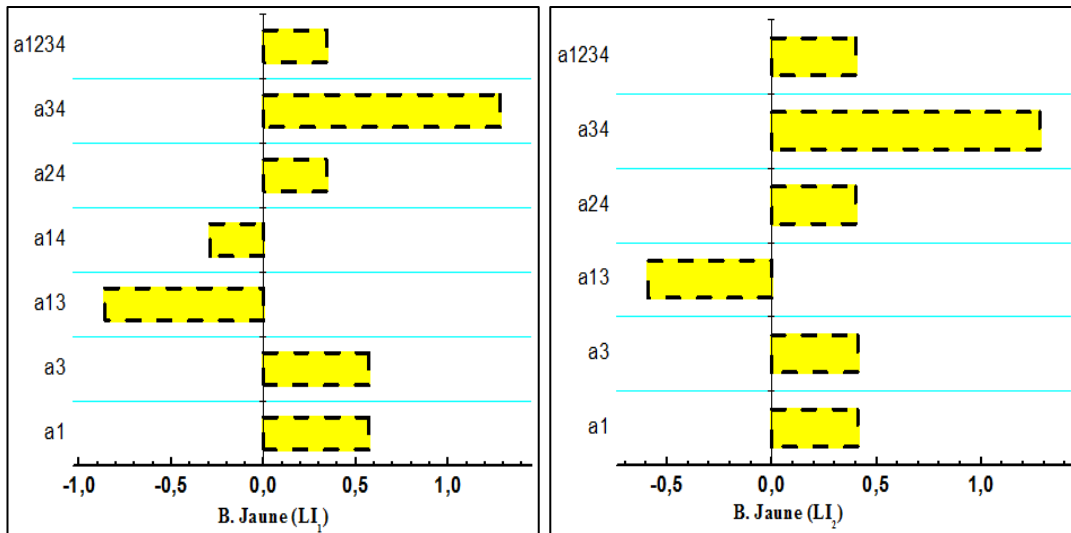


Figure 27 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Jaune par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques.

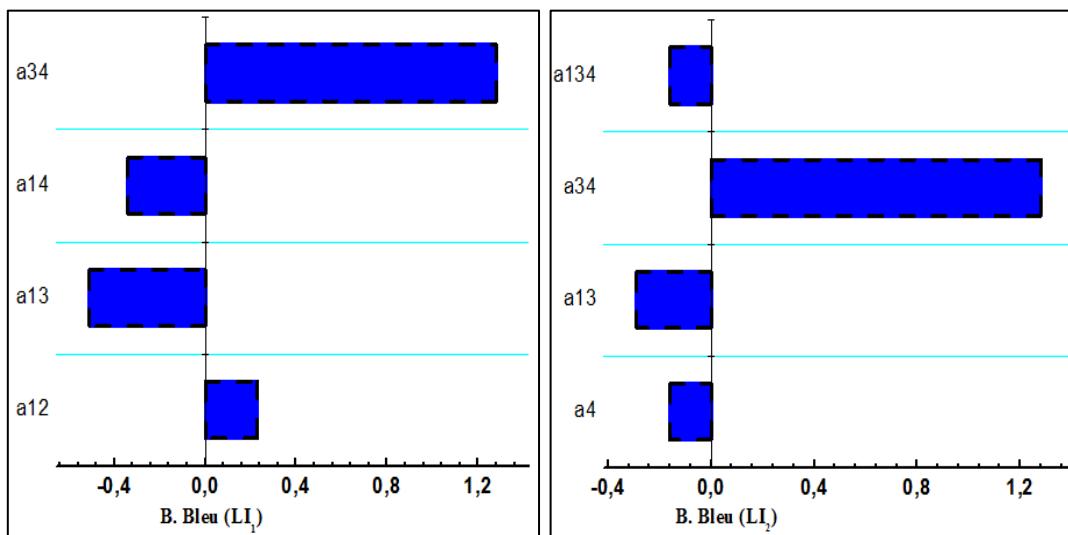


Figure 28 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Bleu par point de trouble en utilisant en utilisant les deux liquides ioniques.

D'après les figures précédentes, indique que :

- Concernant le Bemacid Rouge

a/ En utilisant le LI₁ :

- Les effets du pH_i et du taux du Na₂SO₄ sont positifs, et leurs augmentations accentuent le rendement d'extraction.
- La combinaison entre le pH_i et le taux du Na₂SO₄ diminue la rétention d'une façon importante et celle entre le taux Na₂SO₄ et la concentration du colorant améliore le rendement notablement.

b/ En utilisant le LI₂:

- Les effets du pH_i et du taux de Na₂SO₄ sont favorables, et leur augmentation étale le rendement d'extraction.

- Les interactions du premier ordre (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant et (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) montrent une influence profitable sur le rendement d'extraction.

- Les combinaisons entre (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), (le pH_i, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) sont négatives. Celle entre le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est avantageuse.

- Concernant le Bemacid Jaune

a/ En utilisant le LI₁ :

- D'après le modèle présenté ci-dessus, le pH_i et le taux du Na₂SO₄ ont une influence appréciable en améliorant la rétention.

- Les combinaisons entre (le pH_i, le taux du Na₂SO₄), (le pH_i, la concentration du colorant) sont désavantageuses ; celle entre (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant), (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont favorisantes.

- L'interaction entre le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est positive.

b/ En utilisant le LI₂:

- Le pH_i et le taux du Na₂SO₄ ont une influence positive améliorante de la rétention.

- La combinaison entre le pH_i, le taux du Na₂SO₄ est dégradante, contrairement à celle entre le taux du Triton X-100, la concentration du colorant est positive.

- Celle entre le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est très favorable pour la rétention.

- L'interaction entre pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est avantageuse.

- Concernant le Bemacid Bleu :

a/ En utilisant le LI₁ :

- La rétention est influée positivement d'une façon appréciable lors de la combinaison entre le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant.

- La rétention décroît pour les combinaisons (le pH_i, le taux du Na₂SO₄) et (le pH_i, la concentration du colorant).

b/ En utilisant le LI₂ :

- L'effet de la concentration du colorant défavorise l'extraction.
- Les combinaisons entre (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) décroissent le rendement d'extraction. La rétention s'accroît significativement avec la combinaison entre le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant.

6.5. Lissage des points

Le lissage permet de s'assurer que les rendements d'extraction prévus ($Rdm_{prév}$) soient du même ordre que ceux trouvés par les expériences (Rdm_{obs}) dans le sens de valider les modèles mathématiques (tableau 12). A cet effet, la figure 29 décrit le lissage des rendements.

Tableau 12 : Vérification du lissage entre les rendements prévus et observés.

Liquide ionique utilisé pour l'extraction du colorant / Colorants		Relation entre $Rdm_{prév}$ et Rdm_{obs}	Coefficient du corrélation (R)
LI ₁	Bemacid Rouge	$Rdm_{prév} = 1,0815 Rdm_{observé} - 8,1870$	0,9983
	Bemacid Jaune	$Rdm_{prév} = 0,9494 Rdm_{observé} + 5,0678$	0,9967
	Bemacid Bleu	$Rdm_{prév} = 0,9889 Rdm_{observé} + 1,0799$	0,9947
LI ₂	Bemacid Rouge	$Rdm_{prév} = 1,0004 Rdm_{observé} - 0,0869$	0,9982
	Bemacid Jaune	$Rdm_{prév} = 0,9336 Rdm_{observé} + 6,6245$	0,9958
	Bemacid Bleu	$Rdm_{prév} = 1,0562 Rdm_{observé} - 5,6269$	0,9990

Selon les coefficients de corrélation R, on distingue que le plan d'expériences complet 2⁴ est plus adapté pour l'extraction des trois colorants Bemacid avec les deux liquides ioniques en présence du Ni (II).

D'après les valeurs du coefficient de corrélation R et la pente des droites des moindres carrés, le lissage des résultats est confirmé (Fig 29).

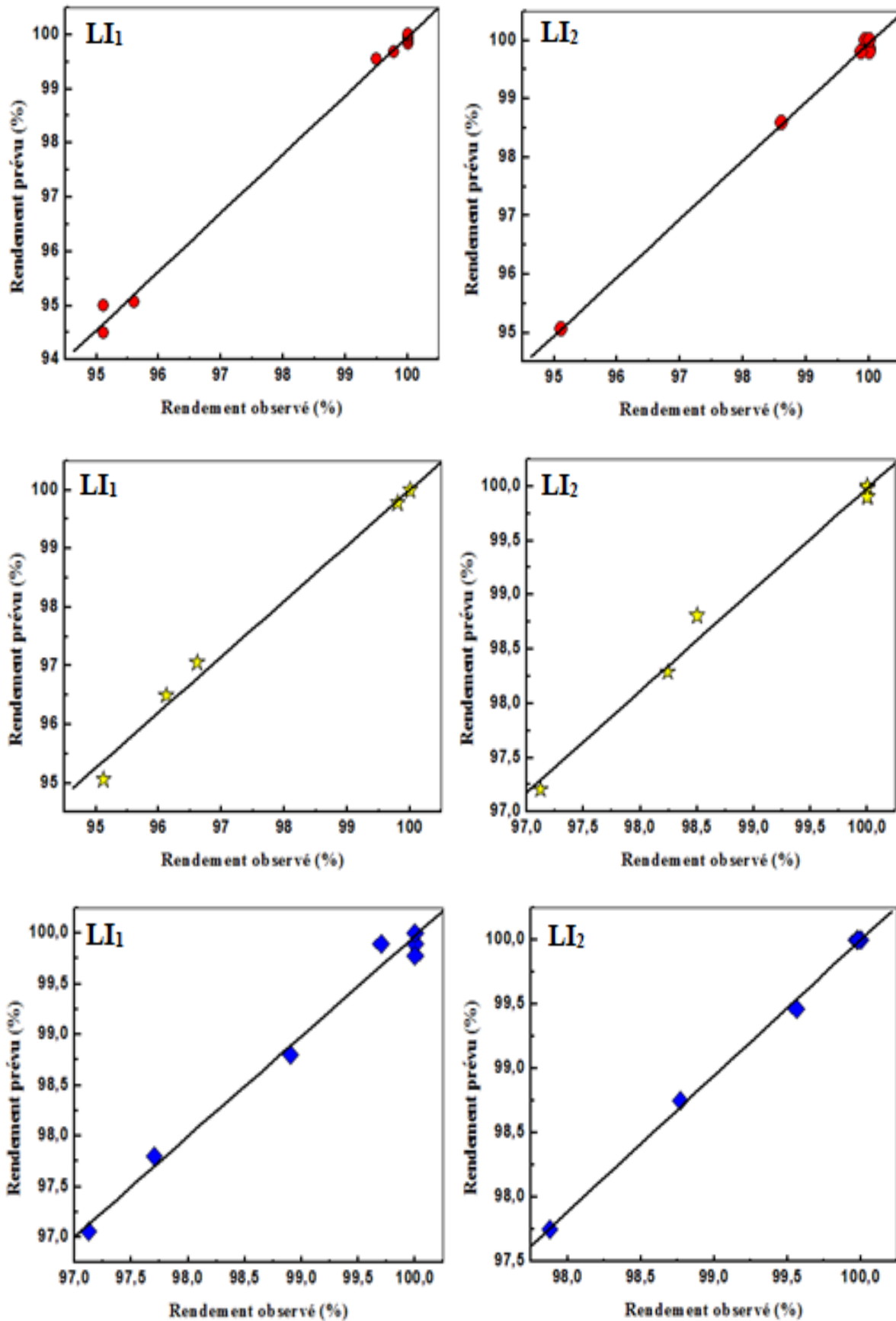


Figure 29 : Les rendements observés et prévus d'extraction par point de troubles des trois Bemacid en utilisant les deux liquides ioniques (LI₁, LI₂).

6.6. Réponses de surface

Une représentation tridimensionnelle du rendement en fonction des quatre facteurs (P, T, S, C) semble être intéressante pour voir leurs effets combinés sur l'extraction.

Les graphes pour quelques systèmes, comme exemples, sont représentés ci-dessous :

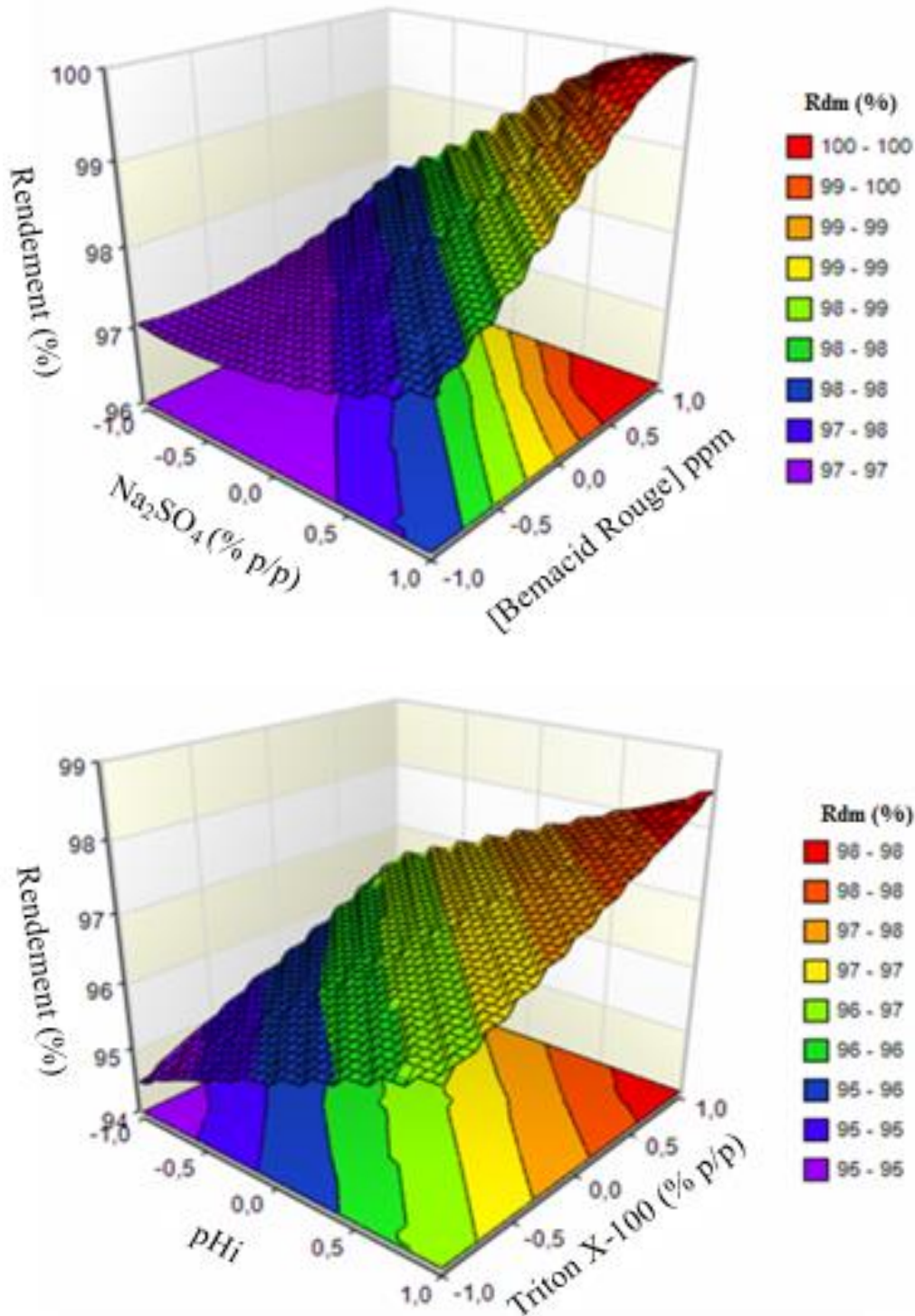


Figure 30 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le thiocyanate de trioctylmethyl ammonium.

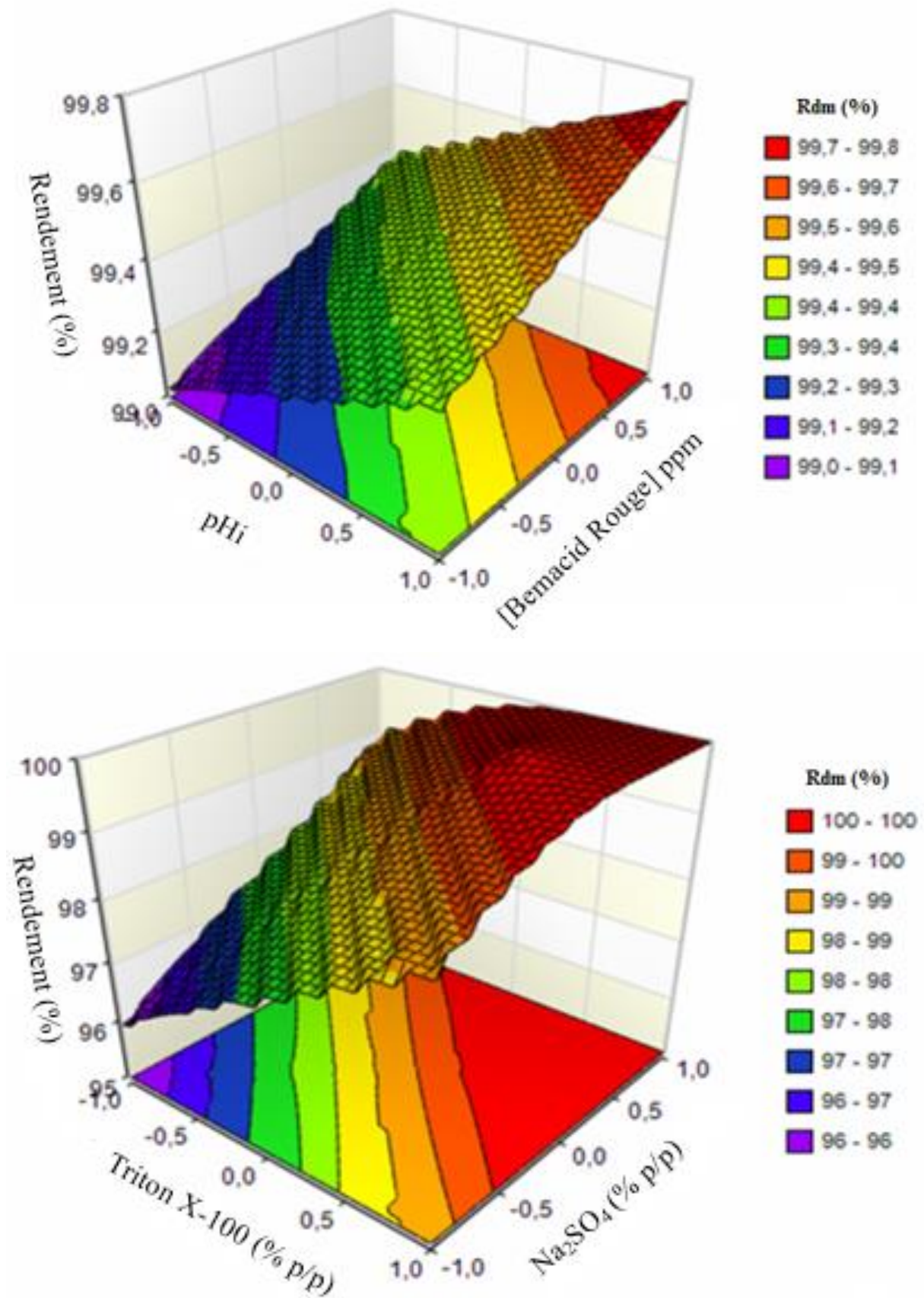


Figure 31 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

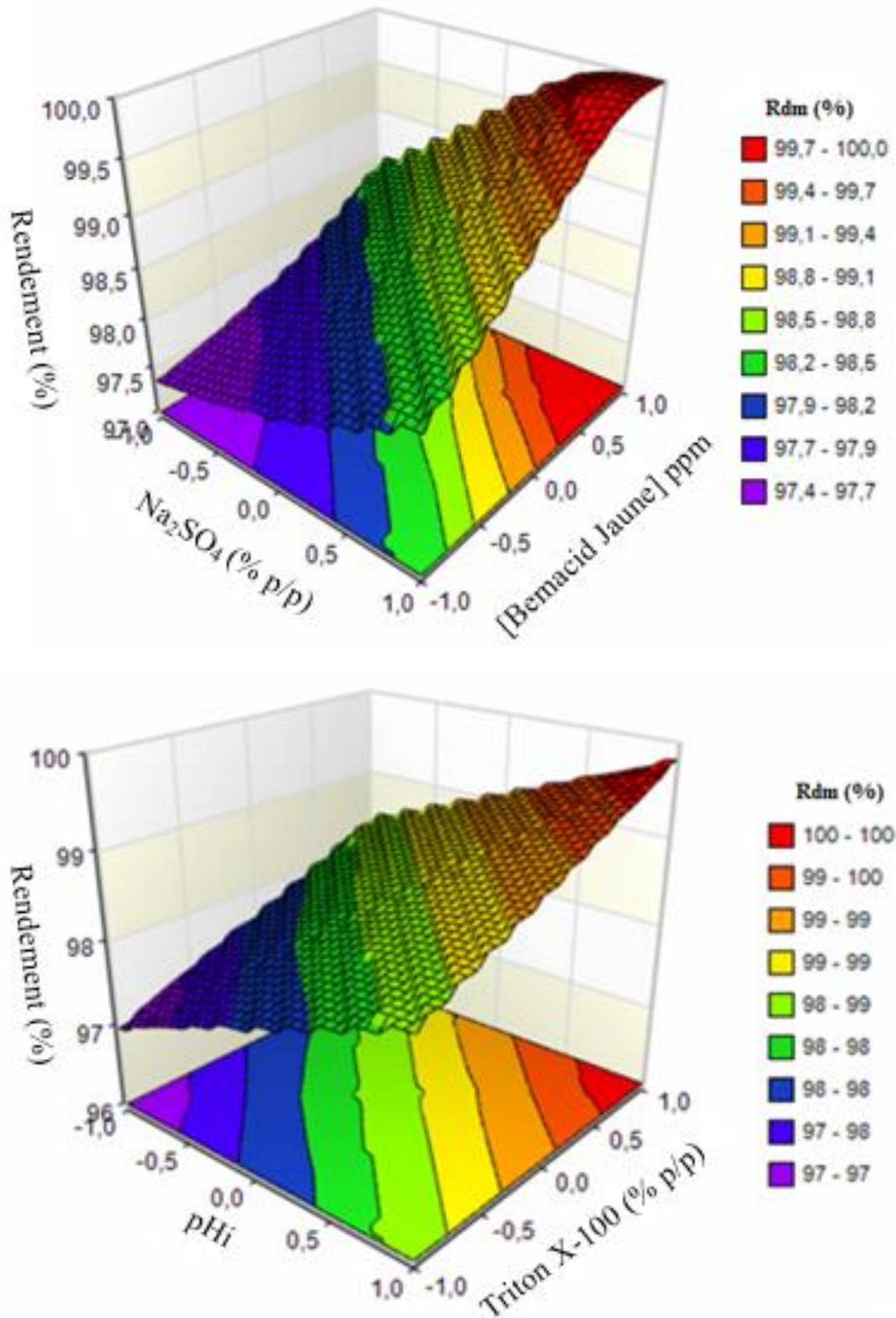


Figure 32 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium

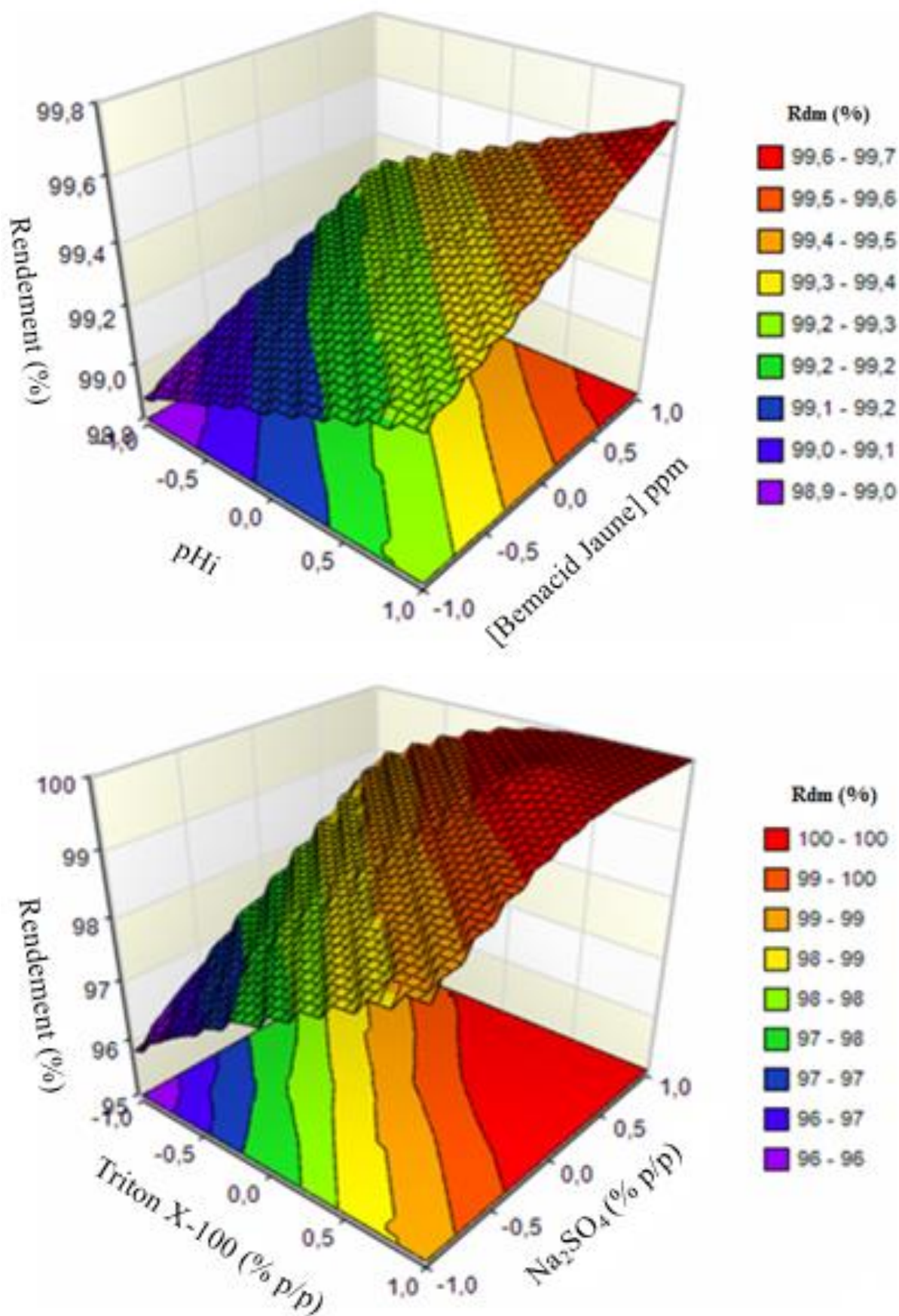


Figure 33 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

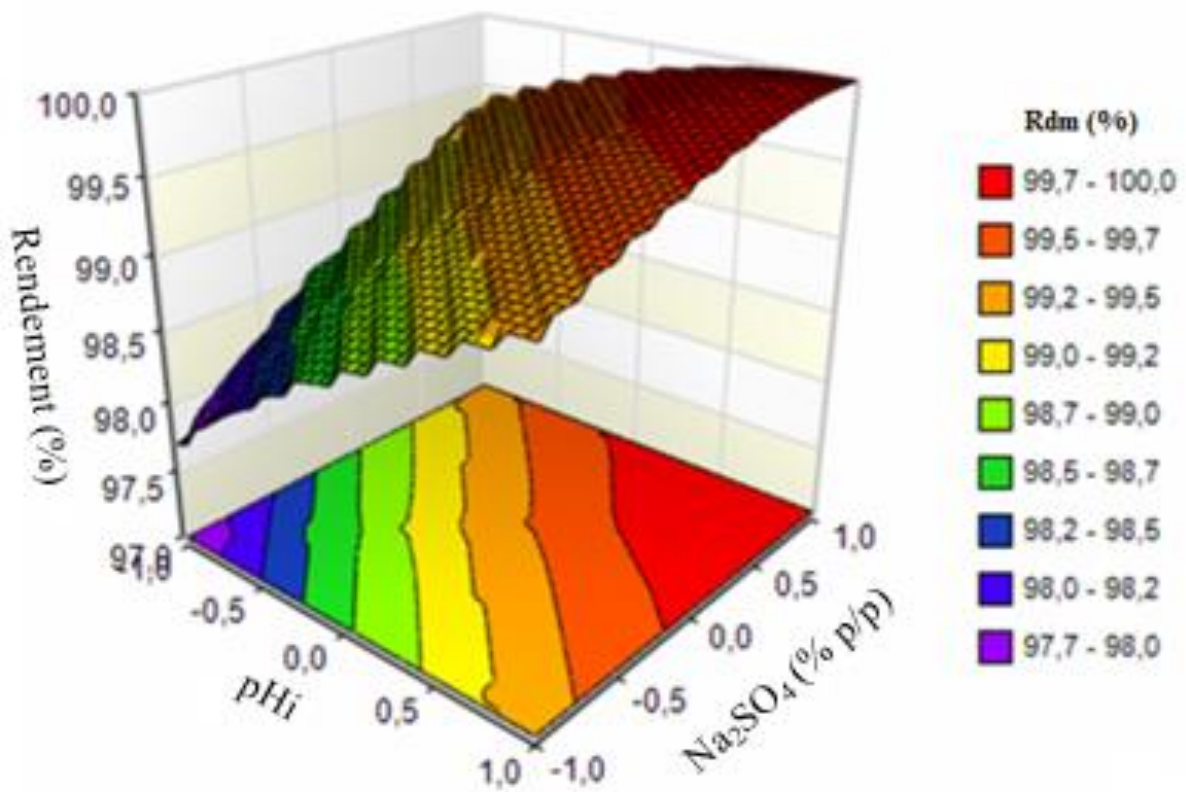
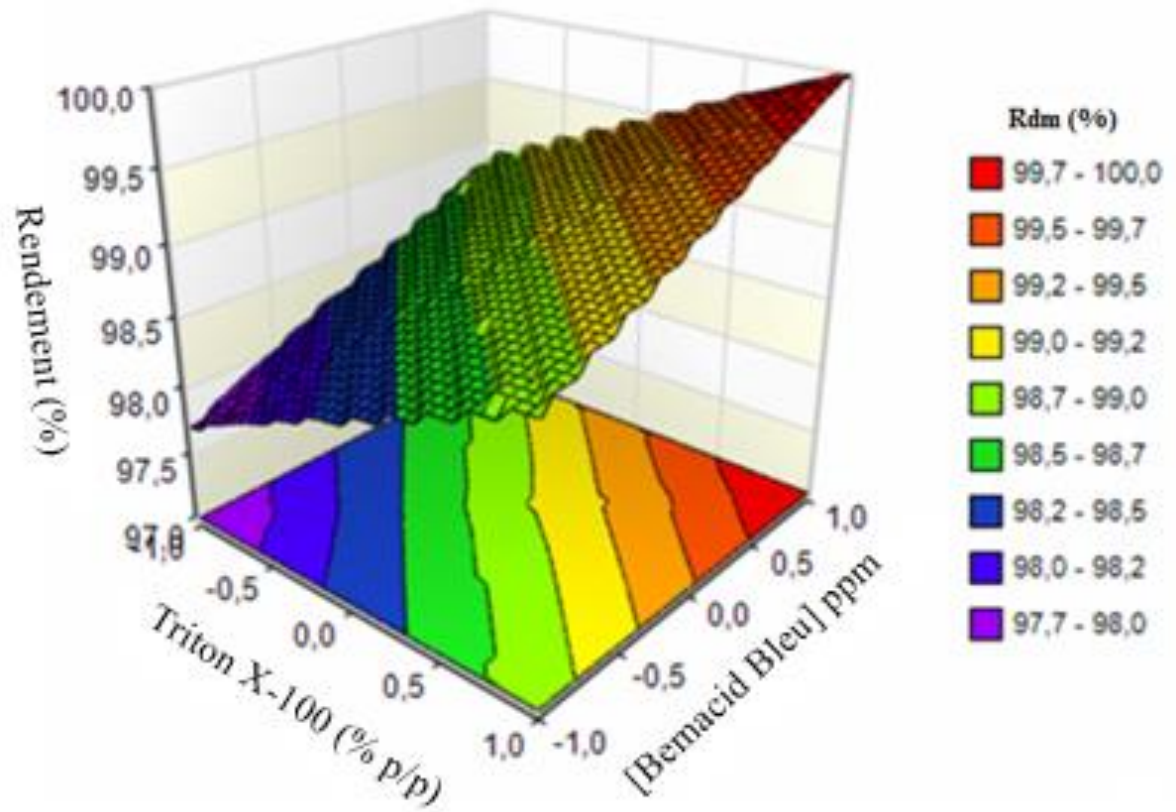


Figure 34 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium.

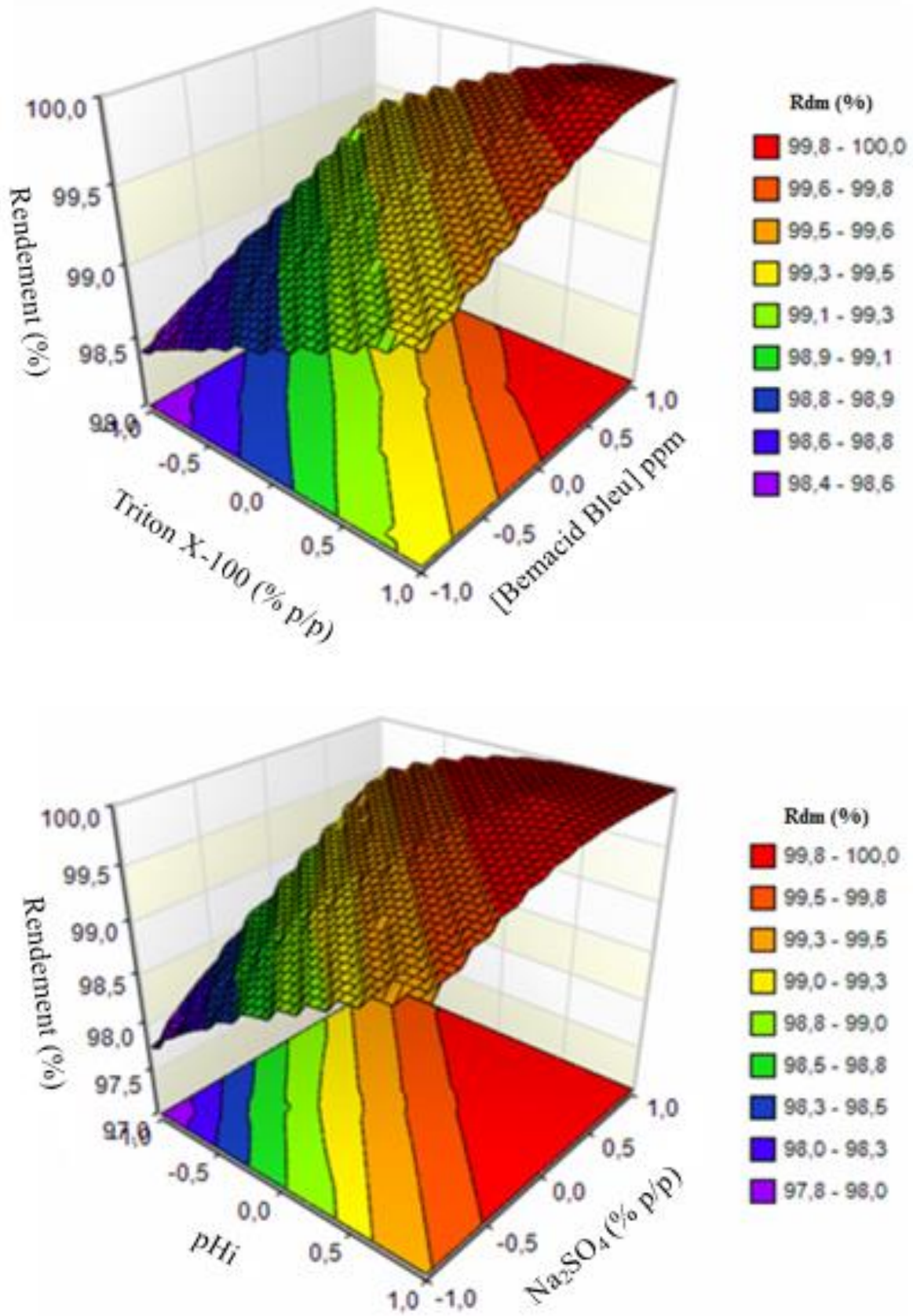


Figure 35 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

6.7. Effet du Ni (II) sur le comportement des quatre facteurs et le rendement d'extraction.

Les figures ci-dessus indiquent que la présence du Ni (II) améliore l'extraction de colorants tout en gardant les mêmes effets des quatre facteurs le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration en colorant. Le rendement minimum est > 96% en présence de Ni (II). Dans les mêmes conditions, en l'absence de Ni (II) (colorants seuls), sa valeur n'est que de 85%. L'ajout du Ni (II) conduit à des rendements par unité (100%) sous les effets des quatre facteurs. Dans l'étude, ils s'améliorent pour atteindre une valeur proche de 93% en l'absence de Ni (II). En sa présence, ils passent à 100%.

L'étude du mélange « Bemacid (Rouge, Jaune, et Bleu) + Ni (II) » montre que la sélectivité d'extraction était quantitative pour le colorant (100%) et 0% pour le Ni (II) dans le champ étudié. Dans la classification de Pearson [42], Na⁺ est un acide dur, Bemacid est une base molle et Ni (II) est un acide doux. En conséquence, Ni (II) ne peut pas être échangé avec du Na⁺ lié au ligand de Bemacid. Une réaction réalisée entre les Bemacid et le Ni (II) n'a pas permis au reflux de former un complexe de nickel (Bemacid-Ni(II)). Dans le mélange aqueux contenant les Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu), le nickel reste libre après analyse.

7. Extraction par point de trouble des trois colorants Bemacid sous micro-ondes

7.1. Introduction

L'application statistique des expériences dans les procédés industriels chimiques ne cesse de donner ces preuves par l'accroissement de son utilisation. Les modèles du plan factoriel permettent de prédire les performances de l'extraction et donnent une vision globale d'un processus [43,44]. Le plan d'expérience aide à son optimisation tout en minimisant le nombre d'expériences [25].

Dans notre étude, le suivi de l'extraction des trois colorants en milieu aqueux sous micro-ondes a été réalisé selon le plan factoriel 2⁴. Les expériences en nombre de 16 avec 3 expériences au centre du cube ont été effectuées pour juger de la validité des mesures.

7.2. Matrice d'expériences / plan d'expérimentation

Le tableau 13 constitue la base des expériences à exécuter. Cette matrice, écrite en variables codées donne le plan d'expérimentation.

Tableau 13 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu) avec 100 ppm du liquide ionique (Sous micro-ondes).

N°	Variables				Réponses (Rdm %)					
	réduites				LI ₁			LI ₂		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	B. R	B. J	B. B	B. R	B. J	B. B
1	-1	-1	-1	-1	100	100	93,54	100	100	99,54
2	+1	-1	-1	-1	98,86	98,00	98,86	98,86	98,86	98,86
3	-1	+1	-1	-1	100	100	97,50	97,50	100	100
4	+1	+1	-1	-1	100	100	89,47	100	100	99,46
5	-1	-1	+1	-1	100	98,00	100	100	100	100
6	+1	-1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
7	-1	+1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
8	+1	+1	+1	-1	100	100	100	100	100	100
9	-1	-1	-1	+1	100	100	96,84	99,84	100	100
10	+1	-1	-1	+1	100	100	92,78	97,78	98,78	100
11	-1	+1	-1	+1	98,96	100	98,96	98,96	98,96	98,96
12	+1	+1	-1	+1	100	100	98,05	100	100	100
13	-1	-1	+1	+1	98,00	98,51	95,51	96,84	100	100
14	+1	-1	+1	+1	99,62	96,62	99,62	97,11	99,62	99,00
15	-1	+1	+1	+1	99,09	99,78	99,09	99,09	99,09	100
16	+1	+1	+1	+1	99,67	98,78	99,29	100	100	100
17	0	0	0	0	99,60	100	99,50	99,80	99,50	100
18	0	0	0	0	100	100	99,90	99,50	99,80	99,78
19	0	0	0	0	100	99,77	100	100	100	100

7.3. Interprétation des résultats

Les estimations des effets principaux et des interactions ont été calculées. Les coefficients représentés dans le tableau 14 et illustrés dans les figures 36, 37 et 38 montrent que tous les effets principaux sont faibles.

Tableau 14 : Estimations des coefficients : Réponse Y : Rendement d'extraction des trois colorants Bemacid (Rouge, Jaune, Bleu).

Variables	Coefficients	B. Rouge		B. Jaune		B. Bleu	
		LI ₁	LI ₂	LI ₁	LI ₂	LI ₁	LI ₂
X ₀	a ₀	99,67	99,22	99,44	99,71	97,78	99,71
X ₁	a ₁	0,11	0,08	-0,15	-0,04	-0,12	-0,11
X ₂	a ₂	0,06	0,26	0,39	0,04	0,32	0,001
X ₃	a ₃	-0,07	0,005	-0,33	0,11	1,50	0,06
X ₄	a ₄	-0,18	-0,35	-0,12	-0,12	-0,01	-0,04
X ₁ X ₂	a ₁₂	0,06	0,38	0,04	0,24	-0,79	0,06
X ₁ X ₃	a ₁₃	0,12	0,04	0,05	0,09	0,57	-0,09
X ₁ X ₄	a ₁₄	0,23	-0,06	-0,15	0,07	0,16	0,01
X ₂ X ₃	a ₂₃	0,04	0,27	0,18	-0,09	0,01	-0,001
X ₂ X ₄	a ₂₄	-0,04	0,41	-0,03	-0,07	-3,39	-3,39
X ₃ X ₄	a ₃₄	1,28	1,28	-0,33	-0,008	1,28	1,28
X ₁ X ₂ X ₃	a ₁₂₃	-0,16	-0,32	-0,16	-0,11	0,38	-0,06
X ₁ X ₂ X ₄	a ₁₂₄	0,17	0,12	0,18	0,02	-0,55	0,11
X ₁ X ₃ X ₄	a ₁₃₄	0,001	0,18	-0,36	-0,02	0,29	-0,22
X ₂ X ₃ X ₄	a ₂₃₄	-0,06	0,005	0,04	0,12	0,61	0,04
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	a ₁₂₃₄	-0,04	0,06	0,25	0,008	-1,02	-0,04

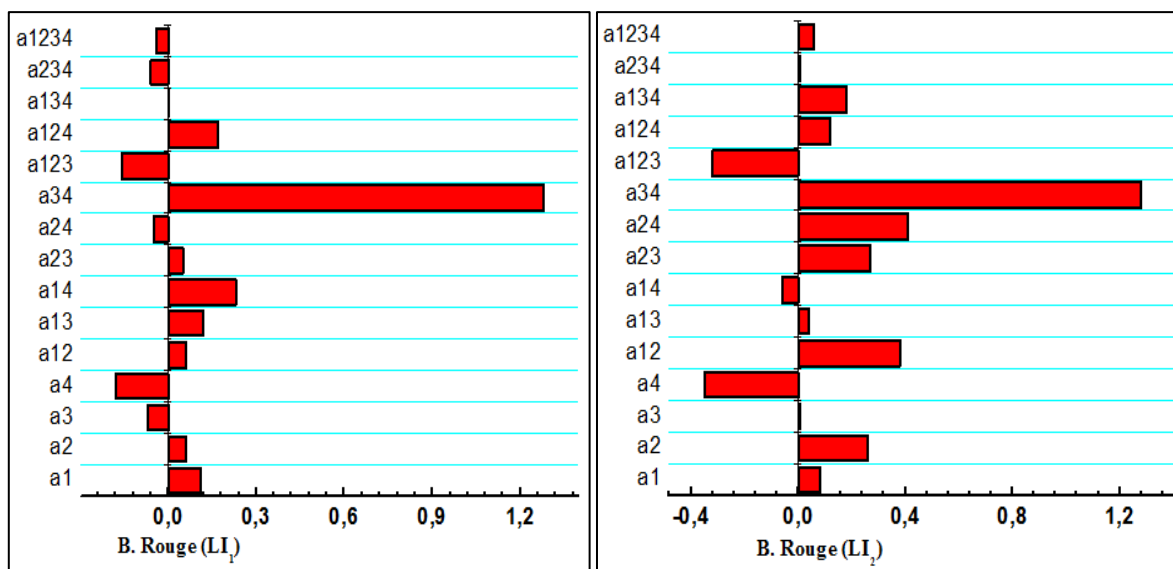


Figure 36 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Rouge par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

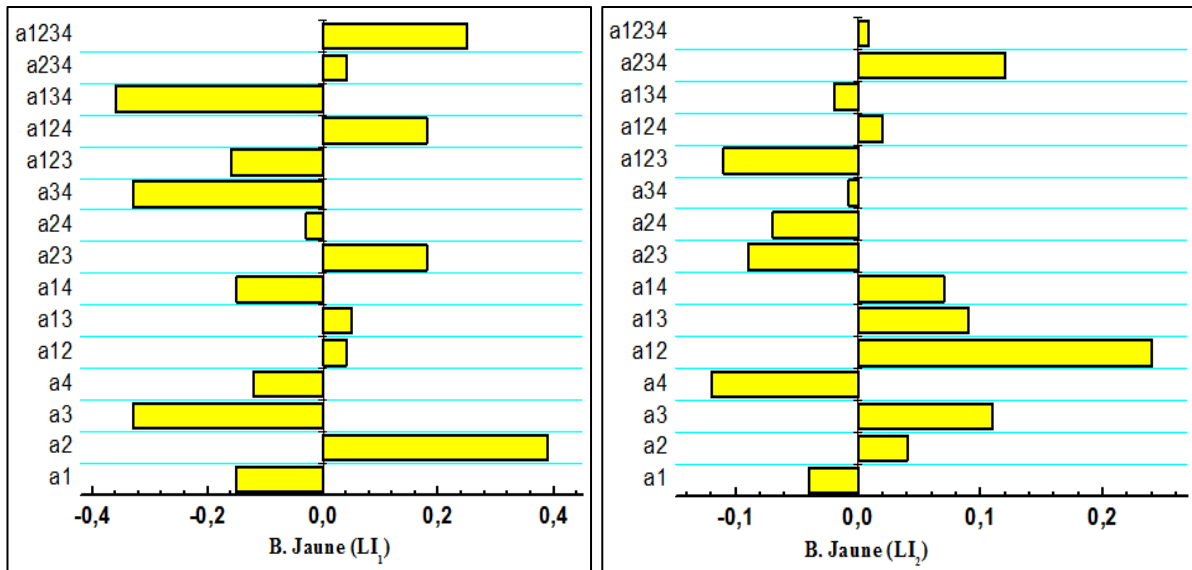


Figure 37 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Jaune par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

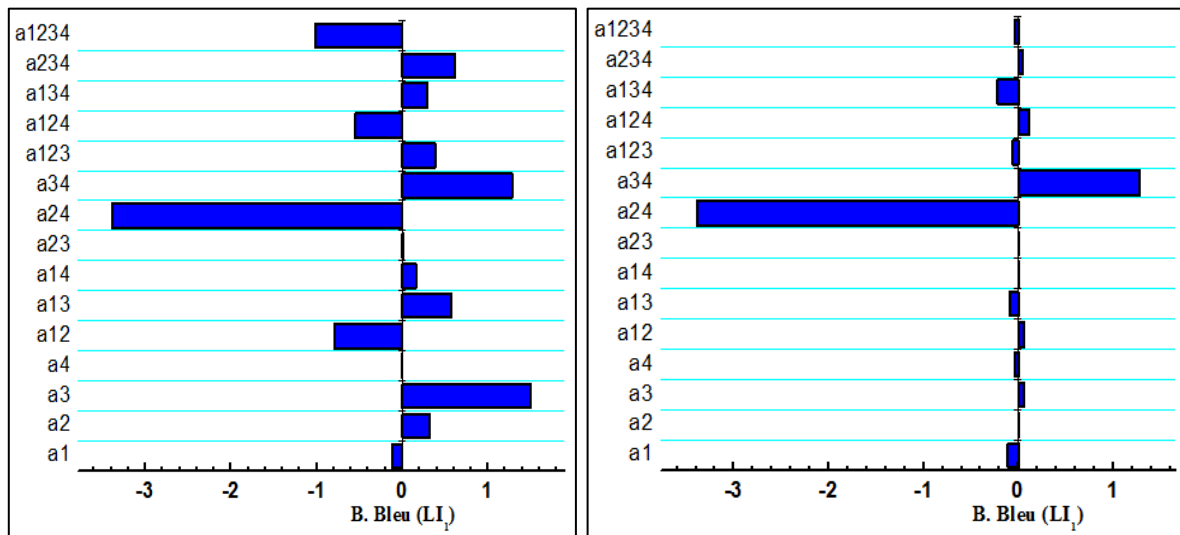


Figure 38 : Présentation graphique des coefficients d'extraction du Bemacid Bleu par les deux liquides ioniques à base d'ammonium.

On constate que la rétention de colorant par le LI₁ :

- Pour le Bemacid Rouge
 - Les effets du pH_i, du taux du Triton X-100 sont positifs. Par contre, ceux du taux du Na₂SO₄ et de la concentration du colorant sont négatifs sur la rétention.
 - Les interactions du premier ordre (le pH_i, le taux du Triton X-100), (le pH_i, le taux du Na₂SO₄), (le pH_i, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) sont positivement faibles. Celle du le taux du Triton X-100, la concentration du colorant agit négativement sur la rétention qui s'accroît d'une manière appréciable avec l'interaction du le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant.

- D'autre part, l'interaction du second ordre pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant est positive. Les interactions entre (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant), (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont négatives.

- Aucune influence n'est notée sur la rétention en combinant le pHi, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant.

- Pour le Bemacid Jaune

- La rétention s'accroît fortement avec le taux du Triton X-100, mais diminue avec le pHi, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant.

- Les effets d'interaction (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) sont positifs. Ceux des combinaisons (le pHi, la concentration du colorant), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont négatifs.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) diminuent la rétention qui augmente avec les combinaisons (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant).

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant agit d'une manière positive sur la rétention du colorant.

- Pour le Bemacid Bleu

- La rétention augmente avec le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ en notant que le pHi a un effet négatif léger et celui de la concentration du colorant est nul.

- L'interaction du premier ordre (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) est nulle, celle (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) diminue la rétention de façon significative de même pour celle du pHi, le taux du Triton X-100 mais faiblement. Par contre, les interactions (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) augmentent la rétention.

- Faudrait-il aussi noter que les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) accroissent la rétention ; celle du pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant a un effet négatif.

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant décroît la récupération du colorant.

En utilisant le LI₂ :

- Pour le Bemacid Rouge

- La récupération du colorant décroît avec la concentration du colorant, elle augmente avec le pHi et le taux du Triton X-100 mais l'effet de taux du Na₂SO₄ est nul.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) font augmenter la rétention et d'une façon remarquable pour la dernière et faiblement pour (le pHi, le taux du Na₂SO₄). Celle du pHi, la concentration du colorant qui est négative.

- L'interaction du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) agit négativement, celles du (pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) agissent positivement. Inversement, on note aucun effet sur la rétention pour la combinaison (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant).

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est faiblement positive.

- Pour le Bemacid Jaune

- Le pHi et la concentration du colorant défavorisent la rétention ; le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄ la favorisent.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Na₂SO₄) et (le pHi, la concentration du colorant) améliorent la rétention, de même avec celle du pHi, le taux du Triton X-100 d'une façon remarquable. Les interactions du (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) ont un impact négatif sur la rétention.

- L'effet est faible positif pour l'interaction du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant). La récupération du colorant s'améliore pour les combinaisons (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant). Elle décroît avec les combinaisons (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant).

- L'interaction du troisième ordre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant est faiblement positive.

- Pour le Bemacid Bleu

- Les effets du pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant sont pratiquement nuls et celui du Triton X-100 est nul.

- Les interactions du premier ordre (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄), sont pratiquement nulles, (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) réduit la rétention significativement. Par contre, la rétention monte avec la combinaison (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant). Celle de (pHi, la concentration du colorant) et de (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) n'a pas d'influence sur l'extraction.

- Les interactions de second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont à effet presque nul, celle du (pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) réduit légèrement la rétention.

- L'interaction du troisième ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) est pratiquement nulle.

7.4. Test de Student et analyse de la variance

Pour vérifier si le processus étudié est parfaitement décrit par notre modèle et garantir une bonne reproductibilité des résultats, la détermination des coefficients pouvant être négligés par le calcul de «test Student» et «test Fisher», est fortement recommandée.

L'adéquation du modèle implique l'exactitude des différentes mesures et les principales erreurs pendant les manipulations. Trois expériences additionnelles au point central (0,0,0) sont exigées pour estimer l'erreur moyenne en valeur de chaque coefficient sur la base d'un modèle de variance aléatoire. Le tableau 15 récapitule les calculs effectués.

Un facteur de risque ($\alpha = 0,05$) choisi, c'est à dire un intervalle de confiance de 95 % est considéré comme satisfaisant.

Tableau 15 : Analyse de la variance avec une confiance de 95%.

Caractéristiques	Symboles Equations	LI ₁			LI ₂		
		B. R	B. J	B. B	B. R	B. J	B. B
Rendement moyen au point (0,0,0)	Y_m	99,50	99,90	99,80	99,50	99,90	99,92
Variance aléatoire	$S^2=\sigma$	0,0056	0,0006	0,0098	0,0080	0,008	0,0005
Racine carrée de la variance	S	0,070	0,024	0,090	0,080	0,089	0,020
Facteur de risqué	α	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	Δa_i	0,05	0,01	0,06	0,06	0,06	0,01
Coefficients restants	R	13	16	14	13	10	14
Réponse du model au point (0,0,0)	a_0	99,67	99,44	97,78	99,22	99,71	99,71
Divergence du rendement moyen	d	-0,17	0,45	2,01	0,27	0,18	0,21
Erreur sur la divergence du rendement moyen	Δd	1,33	0,32	1,27	1,58	1,14	0,29
Rendement moyen des 16 expériences	Y_m	99,63	99,35	97,40	99,12	99,70	99,67
Variance Résiduelle	S_r^2	24119,09	620,53	32398,02	20886,32	287,45	24160,92
Test de Fisher	F	3,98	3,74	3,81	4,10	4,26	3,98

On supprime du modèle mathématique, les coefficients inférieurs à Δa_i ($|a_i| < \Delta a_i$) qui, d'après le calcul du test Student, ont des effets peu significatifs sur la fonction de réponse. Le tableau 16 représente les nouveaux modèles mathématiques.

Tableau 16 : Equations mathématiques de la modélisation de plan d'expériences.

LI ₁	
Bemacid Rouge	$Y = 99,67 + 0,11 X_1 + 0,06 X_2 - 0,07 X_3 - 0,18 X_4 + 0,06 X_1 X_2 + 0,12 X_1 X_3 + 0,23 X_1 X_4 + 1,28 X_3 X_4 - 0,16 X_1 X_2 X_3 + 0,17 X_1 X_2 X_4 - 0,06 X_2 X_3 X_4 - 0,04 X_1 X_2 X_3 X_4$
Bemacid Jaune	$Y = 99,44 - 0,15 X_1 + 0,39 X_2 - 0,33 X_3 - 0,12 X_4 + 0,04 X_1 X_2 + 0,05 X_1 X_3 - 0,15 X_1 X_4 + 0,18 X_2 X_3 - 0,03 X_2 X_4 - 0,33 X_3 X_4 - 0,16 X_1 X_2 X_3 - 0,36 X_1 X_3 X_4 + 0,18 X_1 X_2 X_4 + 0,04 X_2 X_3 X_4 + 0,25 X_1 X_2 X_3 X_4$
Bemacid Bleu	$Y = 97,78 - 0,12 X_1 + 0,32 X_2 + 1,5 X_3 - 0,79 X_1 X_2 + 0,57 X_1 X_3 + 0,16 X_1 X_4 - 3,39 X_2 X_4 + 1,28 X_3 X_4 + 0,38 X_1 X_2 X_3 - 0,61 X_2 X_3 X_4 + 0,29 X_1 X_3 X_4 - 0,55 X_1 X_2 X_4 - 1,02 X_1 X_2 X_3 X_4$
LI ₂	
Bemacid Rouge	$Y = 99,22 + 0,08 X_1 + 0,26 X_2 - 0,35 X_4 + 0,38 X_1 X_2 + 0,06 X_1 X_4 + 0,27 X_2 X_3 + 0,41 X_2 X_4 + 1,28 X_3 X_4 - 0,32 X_1 X_2 X_3 + 0,18 X_1 X_3 X_4 + 0,12 X_1 X_2 X_4 + 0,06 X_1 X_2 X_3 X_4$
Bemacid Jaune	$Y = 99,71 + 0,11 X_3 - 0,12 X_4 + 0,24 X_1 X_2 + 0,09 X_1 X_3 + 0,07 X_1 X_4 - 0,09 X_2 X_3 - 0,07 X_2 X_4 - 0,11 X_1 X_2 X_3 + 0,12 X_2 X_3 X_4$
Bemacid Bleu	$Y = 99,71 - 0,11 X_1 + 0,06 X_3 - 0,04 X_4 + 0,06 X_1 X_2 - 0,09 X_1 X_3 - 3,39 X_2 X_4 + 1,28 X_3 X_4 - 0,06 X_1 X_2 X_3 + 0,04 X_2 X_3 X_4 + 0,11 X_1 X_2 X_4 - 0,22 X_1 X_3 X_4 - 0,04 X_1 X_2 X_3 X_4$

Les effets individuels et la combinaison entre les différents paramètres ainsi que leurs interactions possibles sont étayés dans les figures 39, 40 et 41. Ils ont été interprétés sur la base du signe pour chaque coefficient. Les différents résultats des coefficients en définissent la capacité des effets correspondants et la façon dont ils vont agir sur le rendement d'extraction de Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu) en utilisant les deux liquides ioniques.

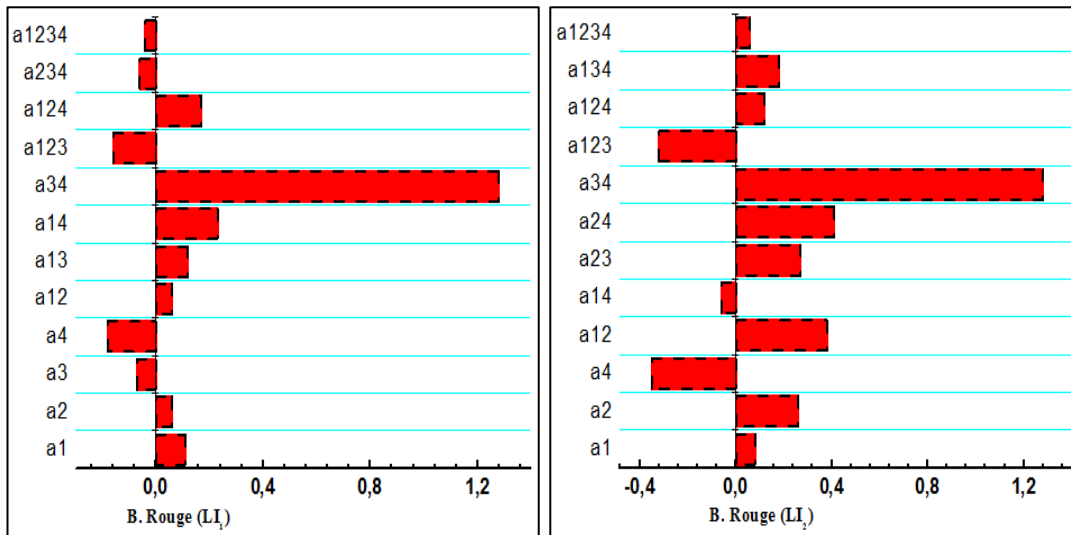


Figure 39 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Rouge par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques.

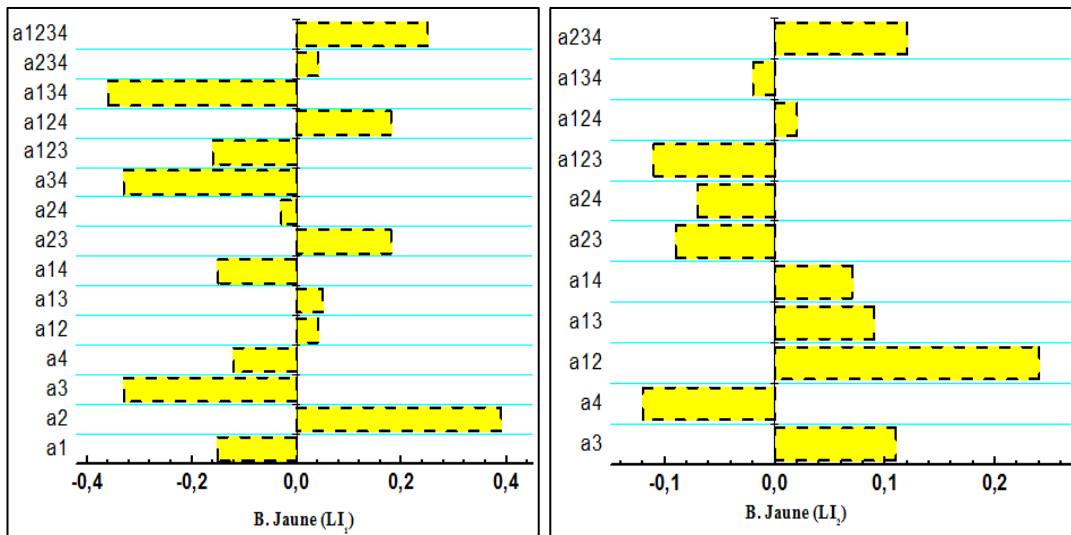


Figure 40 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Jaune par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques.

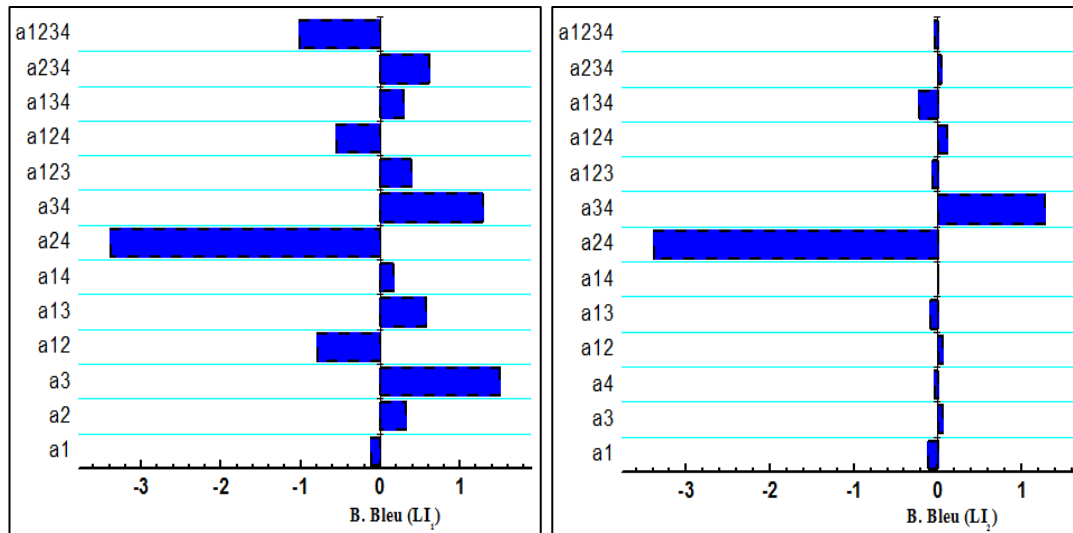


Figure 41 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de Bemacid Bleu par point de trouble en utilisant les deux liquides ioniques.

Les figures précédentes indiquent :

- Pour le Bemacid Rouge

a/ En utilisant le LI₁ :

- Les effets du pH_i et du taux du Triton X-100 sont positifs, contrairement la rétention décroît avec le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant.
- Les combinaisons (le pH_i, le taux du Triton X-100), (le pH_i, le taux du Na₂SO₄) et (le pH_i, la concentration du colorant) sont positives. Celle entre le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant influe d'une manière appréciable conduisant à une amélioration de la rétention.
- Les interactions second ordre (le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) montrent une influence négative ; elle devient positive avec l'interaction entre pH_i, le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant.
- L'interaction du troisième ordre entre le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant est désavantageuse.

b/ En utilisant le LI₂:

- Les effets du pH_i et du taux du Triton X-100 sont favorables, celui de la concentration du colorant est défavorable.
- Les interactions du premier ordre montrent une influence positive et d'une manière profitable pour celle du taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant sur le rendement d'extraction.
- La combinaison entre le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration a un effet nul. L'interaction (le pH_i, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) est

désavantageuse. Les combinaisons (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) sont avantageuses.

- L'effet d'interaction entre le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant est positif.

- Pour le Bemacid Jaune :

a/ En utilisant le LI₁ :

- Le modèle présenté ci-dessus indique le taux du Triton X-100 est amélioratif de la rétention. Contrairement, les effets du pHi, de taux du Na₂SO₄ et de la concentration du colorant sont négatifs.

- Les combinaisons (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄) sont positives. Celle entre le pHi et la concentration du colorant, le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant sont négatives.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) sont régressives. Le rendement augmente avec l'interaction entre le pHi, le taux de Triton X-100 et la concentration du colorant.

- La rétention s'améliore lors de l'interaction du troisième ordre entre pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et de la concentration du colorant.

b/ En utilisant le LI₂:

- Le taux du Na₂SO₄ influe positivement. Au contraire, la concentration du colorant diminue la rétention.

- Les combinaisons (le pHi, le taux du Triton X-100), (le pHi, le taux du Na₂SO₄), et (le pHi, la concentration du colorant) sont améliorantes. Contrairement, celles entre le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄, entre le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant sont défavorables.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100 et le taux du Na₂SO₄) et (le pHi, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant) diminuent le rendement. Celle entre le pHi, le taux de Triton X-100 et la concentration du colorant et celle entre le taux de Triton X-100, le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant l'augmentent.

- Pour le Bemacid Bleu :

a/ En utilisant le LI₁ :

- Les taux du Triton X-100 et du taux du Na₂SO₄ monte la rétention avec accentuation pour celui du sel. La rétention diminue avec le pHi.

- On note un effet positif sur le rendement pour les combinaisons (le pHi, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, la concentration du colorant) et (le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) pivotant dans l'autre sens avec les combinaisons (le pHi, le taux du Triton X-100) et (le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) avec une notabilité pour la dernière.

- Les interactions du second ordre (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄), (le pHi, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) et (le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant) favorisent la rétention.

- Le rendement décroît avec les interactions (le pHi, le taux du Triton X-100, la concentration du colorant) et (le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du Na₂SO₄, la concentration du colorant).

b/ En utilisant le LI₂ :

- La combinaison entre le taux du Triton X-100 et la concentration du colorant a un effet appréciablement négatif transitant dans le sens opposé pour celle entre le taux du Na₂SO₄ et la concentration du colorant.

- Les autres effets individuels et les interactions sont pratiquement nuls.

7.5. Lissage des points

La validité de ces modèles nécessite la vérification du lissage qui permet de s'assurer que les rendements d'extraction prévus ($Rdm_{prév}$) par les équations présentées dans le tableau 17 sont du même ordre que celles trouvées par les expériences (Rdm_{obs}). A cet effet, la figure 42 décrit le lissage des rendements.

Tableau 17 : Vérification du lissage entre les rendements prévus et observés.

Liquide ionique utilisé pour l'extraction du colorant / Colorants		Relation entre $Rdm_{prév}$ et Rdm_{obs}	Coefficient du corrélation (R)
LI ₁	Bemacid Rouge	$Rdm_{prév} = 0,7964 Rdm_{observé} - 20,3518$	0,9964
	Bemacid Jaune	$Rdm_{prév} = 0,7845 Rdm_{observé} - 21,4467$	0,9900
	Bemacid Bleu	$Rdm_{prév} = 1,2244 Rdm_{observé} - 22,2297$	0,9962
LI ₂	Bemacid Rouge	$Rdm_{prév} = 1,0774 Rdm_{observé} - 7,1762$	0,9988
	Bemacid Jaune	$Rdm_{prév} = 0,8303 Rdm_{observé} + 16,8942$	0,9931
	Bemacid Bleu	$Rdm_{prév} = 1,3512 Rdm_{observé} - 35,1134$	0,9931

Selon les coefficients de corrélation R, on distingue que le plan d'expériences complet 2⁴ est plus adapté pour l'extraction des trois colorants Bemacid avec les deux liquides ioniques sous micro-ondes.

D'après les valeurs du coefficient de corrélation R et la pente des droites des moindres carrés, le lissage des résultats est confirmé (Fig 42).

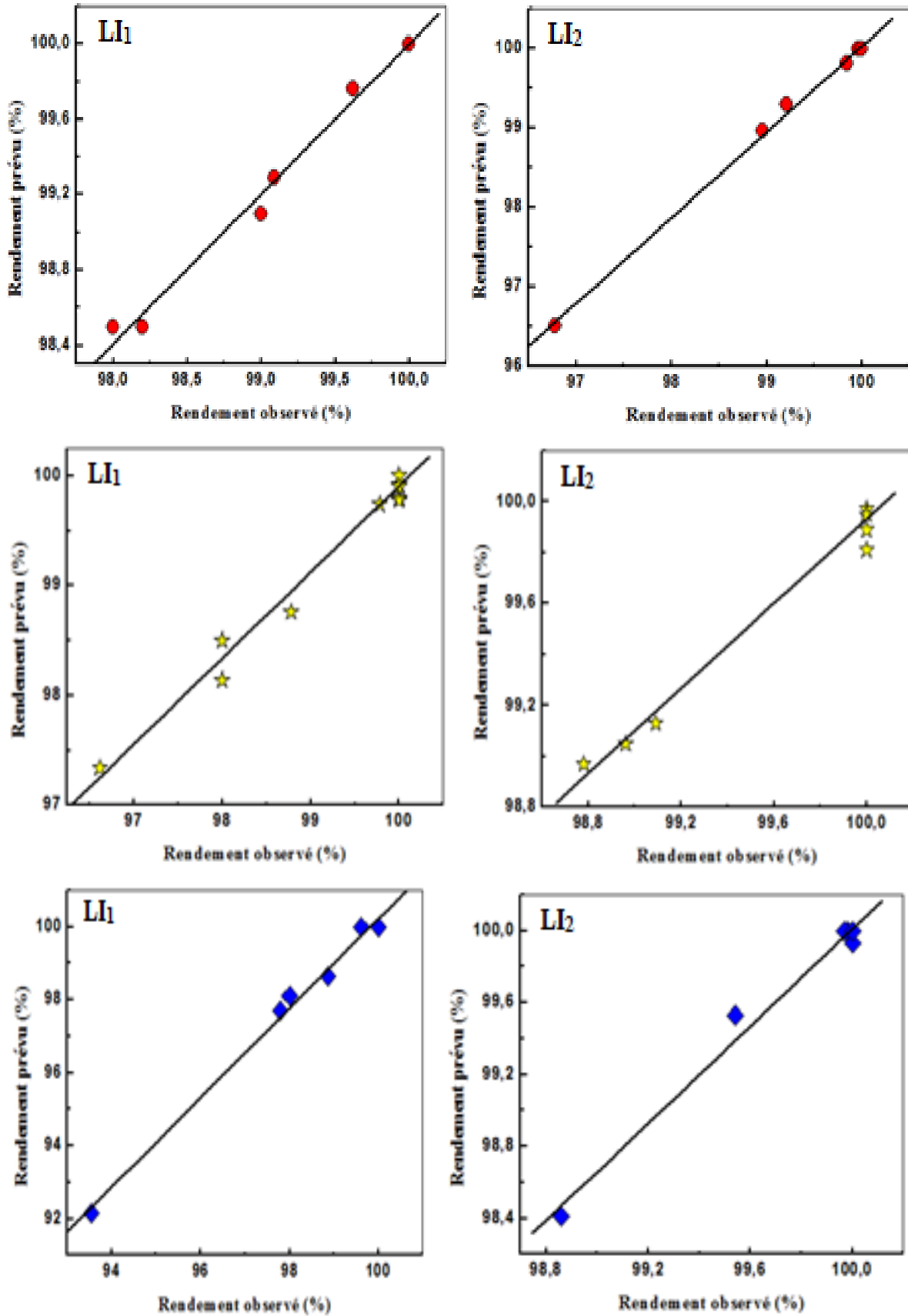


Figure 42 : Les rendements observés et prévus d'extraction par point de troubles des trois Bemacid en utilisant les deux liquides ioniques (LI₁, LI₂).

7.6. Réponses de surface

Afin de voir l'effet combiné des facteurs (P, T, S, C) sur l'extraction, nous nous sommes intéressés à la représentation à trois dimensions du rendement en fonction de ces quatre facteurs et cela afin de mieux observer l'influence simultanée de deux facteurs sur l'extraction. Les graphes pour quelques systèmes comme exemples sont représentés ci-dessous :

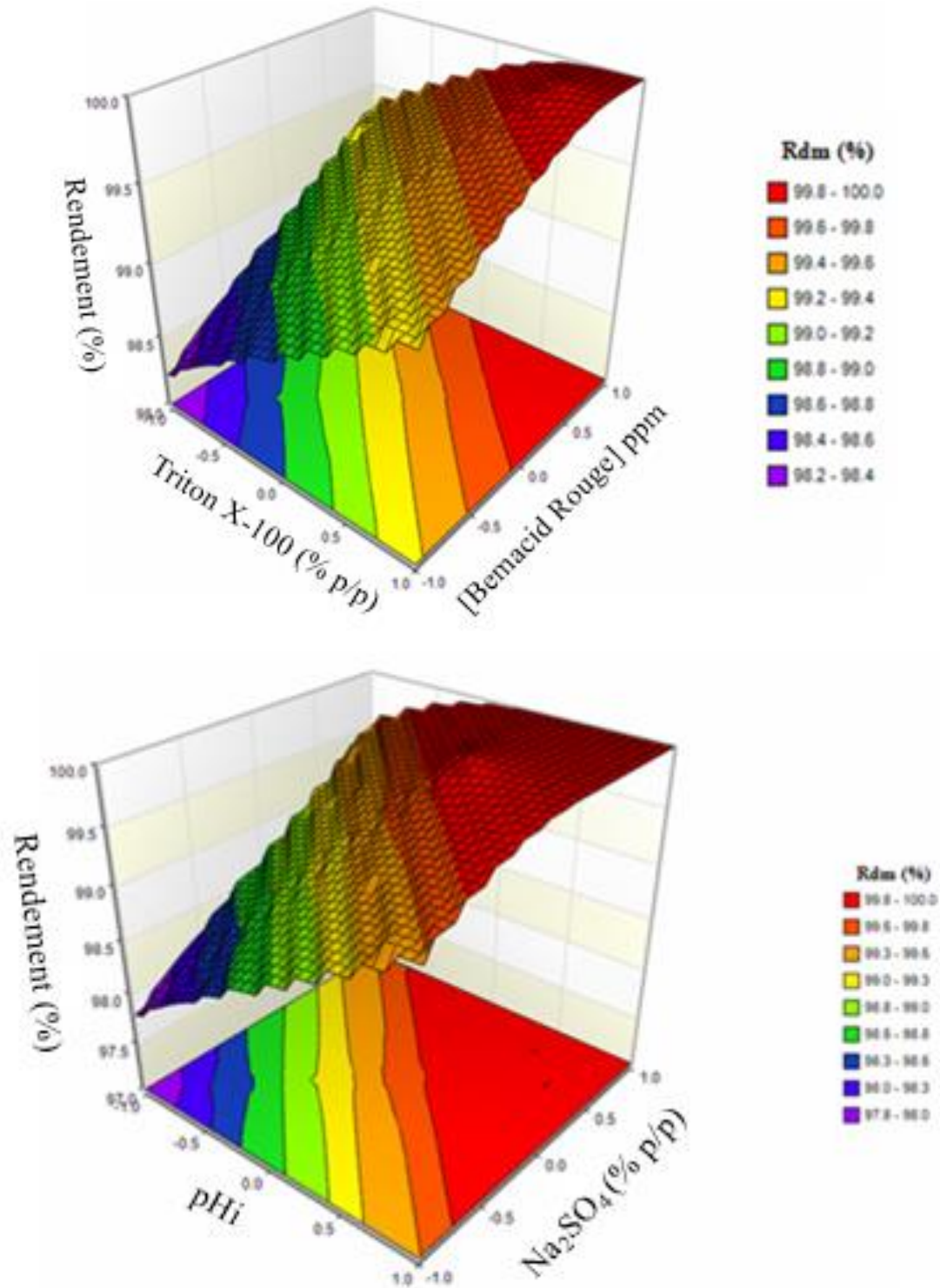


Figure 43 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium.

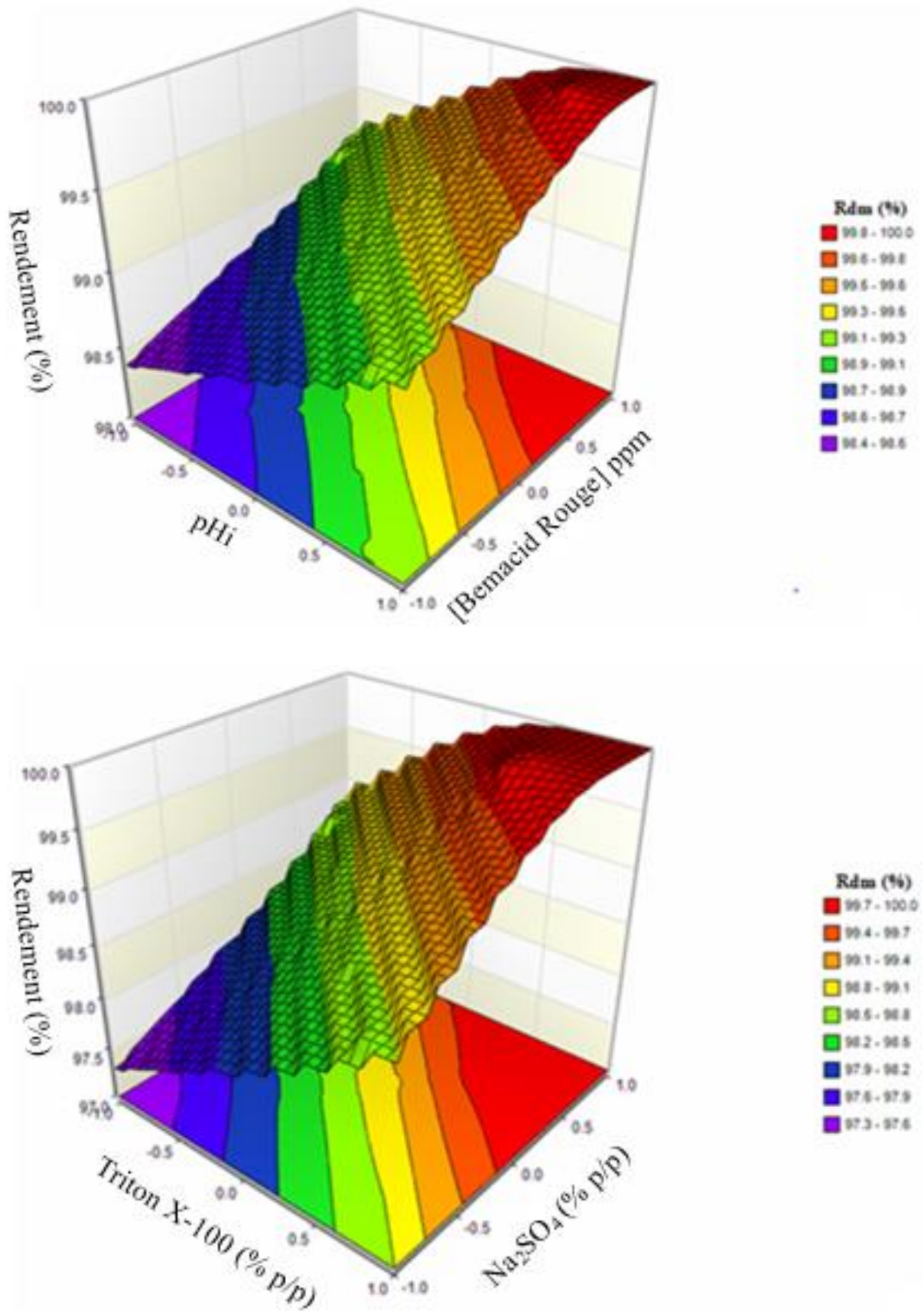


Figure 44 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

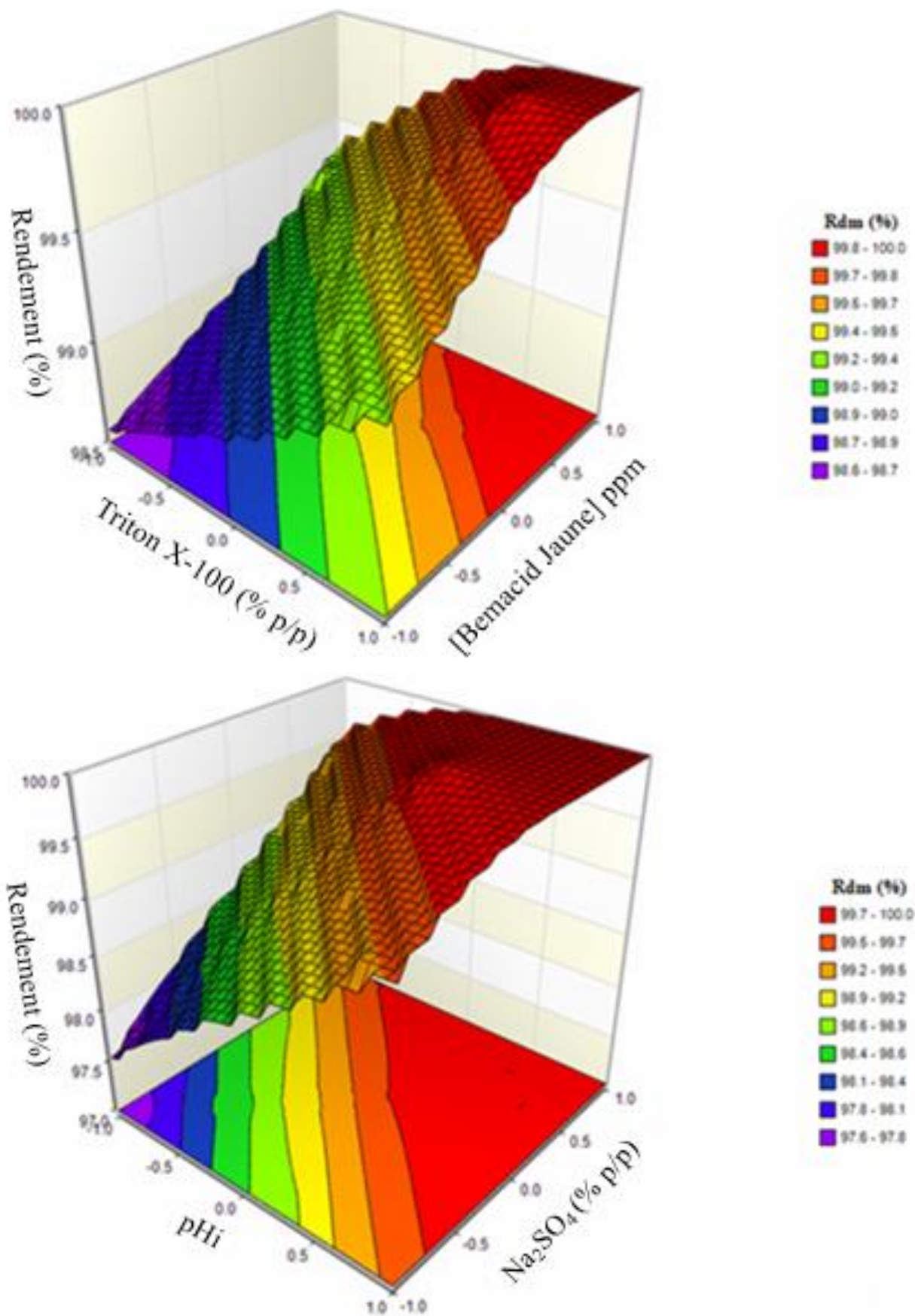


Figure 45 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium.

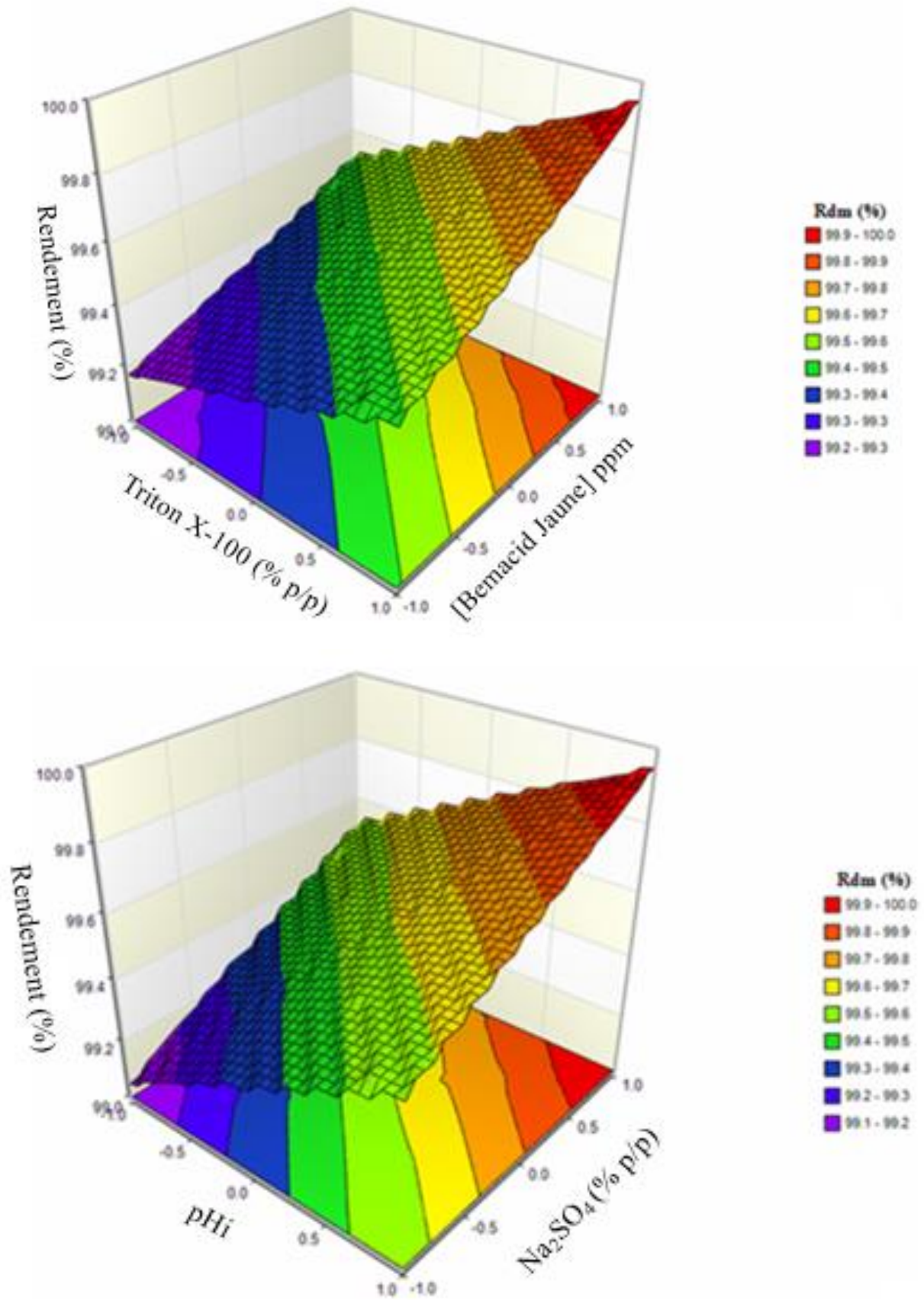


Figure 46 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Jaune par l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

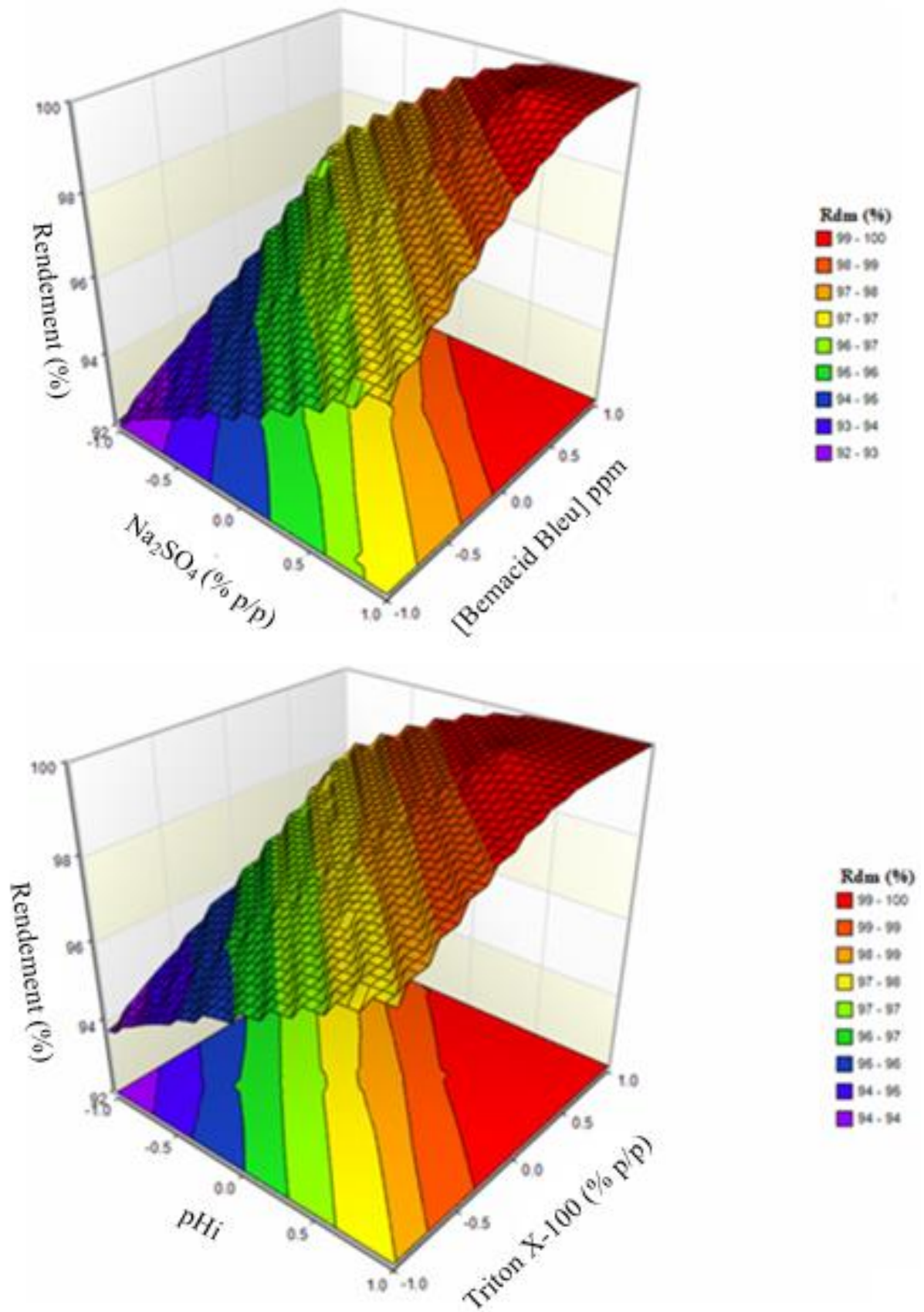


Figure 47 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par le thiocyanate de trioctylméthyl ammonium.

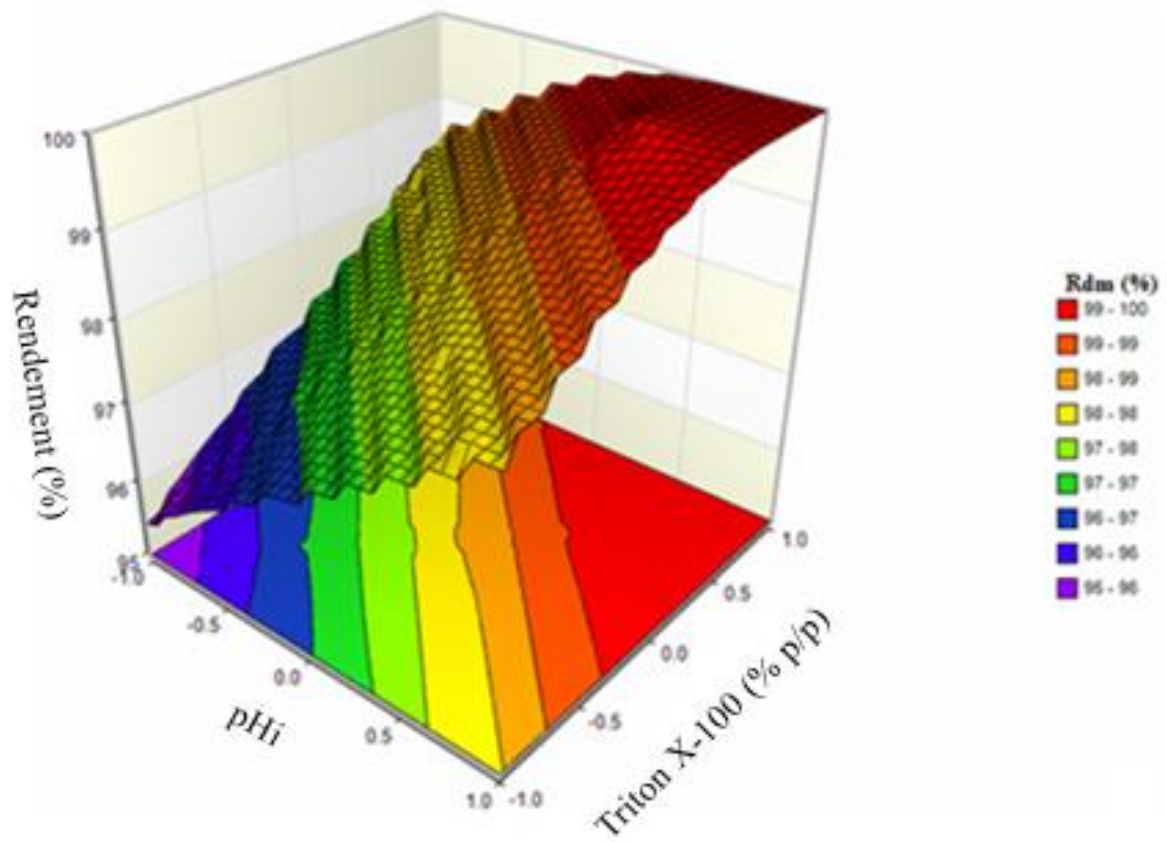
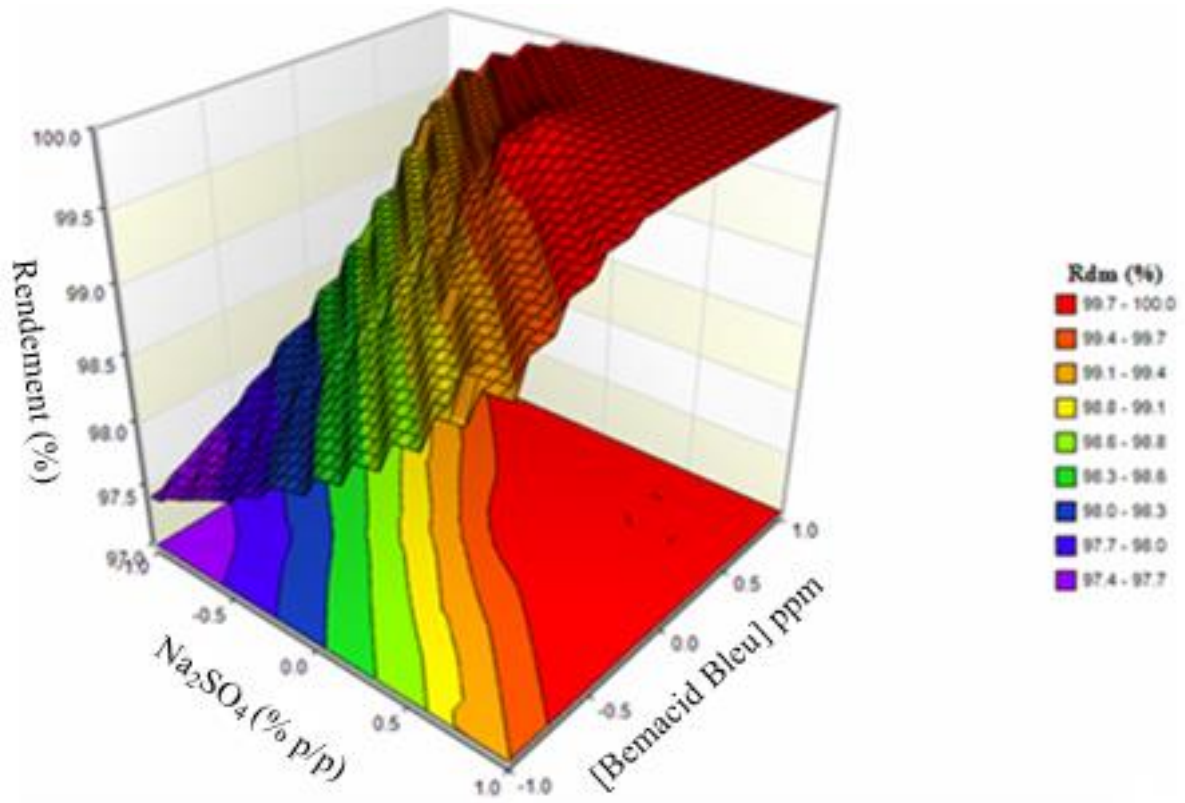


Figure 48 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Bleu par l'hydrogénophosphate trioctylmethyl ammonium.

Selon les figures ci-dessus, les rendements d'extraction de colorants sous micro-ondes ont été améliorés en gardant le même effet des facteurs pH_i, Triton X-100, Na₂SO₄ et la concentration en colorant. En note des meilleurs rendements lorsqu'on a travaillé aux niveaux bas (> 97 %) avec des variations très légères en passant aux niveaux hauts des quatre facteurs pour une durée de 20 mn.

8. Extraction par point de trouble de Bemacid rouge par le BMIM⁺NTf₂⁻

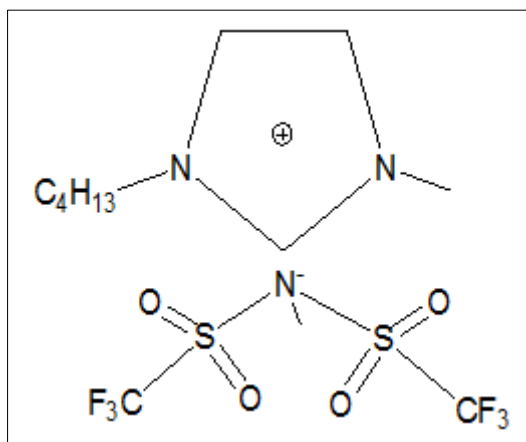


Figure 49 : Le liquide ionique BMIM⁺,NTf₂⁻.

Dans cette étude, les effets de quatre variables (pH_i, le taux massique du Triton X-100, le taux massique du Na₂SO₄ et la concentration du colorant) sur l'élimination du Bemacid rouge, par une analyse factorielle à deux niveaux a été menée.

Le modèle codé utilisé à 2⁴ est comme suit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 \dots \text{Equ (3)}$$

Où :

- Y est la réponse : rendement de l'extraction ;
- X₁, X₂, X₃ et X₄ : niveaux attribués aux facteurs 1, 2, 3 et 4 ;
- a₀, a₁, a₂, a₃, a₄, a₁₂, a₁₃, a₁₄, a₂₃, a₂₄, a₃₄, a₁₂₃, a₁₂₄, a₁₃₄, a₂₃₄ et a₁₂₃₄ : coefficients du modèle mathématique postulé, sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

Le tableau 18 englobe les résultats de l'extraction en termes de rendement.

Tableau 18 : Données expérimentales et les rendements d'extraction.

N°	Variables réduites				Réponse (Rdm %)	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	B. R	B. R + Ni (II)
1	-1	-1	-1	-1	75,60	95,60
2	+1	-1	-1	-1	63,40	100
3	-1	+1	-1	-1	95,10	95,10
4	+1	+1	-1	-1	100	100
5	-1	-1	+1	-1	100	100
6	+1	-1	+1	-1	100	100
7	-1	+1	+1	-1	100	100
8	+1	+1	+1	-1	100	100
9	-1	-1	-1	+1	95,10	95,10
10	+1	-1	-1	+1	54,00	100
11	-1	+1	-1	+1	54,60	95,10
12	+1	+1	-1	+1	87,80	100
13	-1	-1	+1	+1	90,24	100
14	+1	-1	+1	+1	90,24	96,24
15	-1	+1	+1	+1	100	100
16	+1	+1	+1	+1	100	100
17	0	0	0	0	100	100
18	0	0	0	0	99,60	99,80
19	0	0	0	0	98,90	98,90

Pour des raisons de reproductibilité, il a été nécessaire de vérifier si le modèle décrit avec précision le processus étudié en déterminant lesquels des coefficients pourraient être négligés, au moyen du test de Student et du test de Fisher. L'adéquation du modèle dépend fortement de la précision des données expérimentales.

Aussi, trois expériences supplémentaires au point central (0,0,0) sont nécessaires pour estimer l'erreur moyenne dans la valeur de chaque coefficient, basé sur la variance aléatoire. Les calculs sont résumés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Analyse de la variance avec une confiance de 95%.

Caractéristiques	Symboles Equations	Valeurs	
		B.R	B.R + Ni(II)
Rendement moyen au point (0,0,0)	Y_0	87,58	98,57
Variance aléatoire	$S^2=\sigma$	0,1922	0,1568
Racine carrée de la variance	S	0,4384	0,3959
Facteur de risqué	α	0,005	0,05
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	Δa_i	0,2936	0,2652
Coefficients restants	R	14	5
Réponse du model au point (0,0,0)	a_0	87,58	98,57
Divergence du rendement moyen	d	11,9193	0,9243
Erreur sur la divergence du rendement moyen	Δd	5,6287	5,0840
Rendement moyen des 16 expériences	Y_m	89,46	98,73
Variance Résiduelle	Sr^2	177922,46	11807,99
Test de Fisher	F	3,81	6,94

Les formes finales des modèles polynomiaux décrivant l'extraction de Bemacid rouge sont les suivantes :

Solution Bemacid rouge sans Ni (II) :

$$Y = 87,58 - 0,54 X_1 + 3,37 X_2 + 3,37 X_3 + 1,25 X_4 + 5,06 X_1 X_2 + 5,32 X_1 X_3 - 4,55 X_1 X_4 - 6,09 X_2 X_3 + 2,24 X_2 X_4 + 1,28 X_3 X_4 - 1,50 X_1 X_2 X_4 + 4,58 X_2 X_3 X_4 - 3,26 X_1 X_2 X_3 X_4 \dots \dots \dots \text{Equ (4)}.$$

Solution Bemacid rouge en présence du Ni (II) :

$$Y = 98,57 + 0,8 X_1 + 0,8 X_3 - 1,19 X_1 X_2 + 1,28 X_3 X_4 \dots \dots \dots \text{Equ (5)}.$$

L'effet du Ni (II) sur le modèle est très significatif.

Les courbes de réponse isométrique en trois dimensions (Fig. 50 et 51) sont lissées par le modèle mathématique (Equ (4) et (5)) : (50) Bemacid rouge sans Ni (II) / (51) Bemacid rouge en présence de Ni (II).

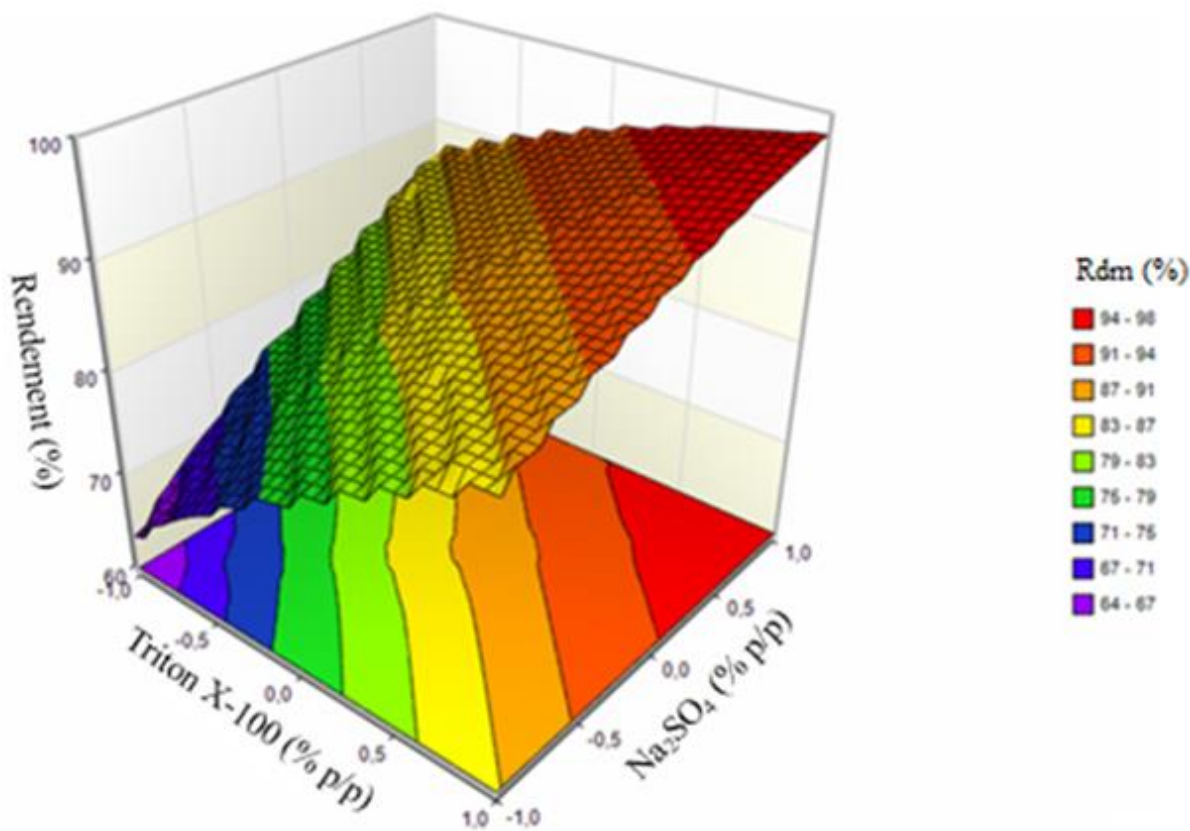
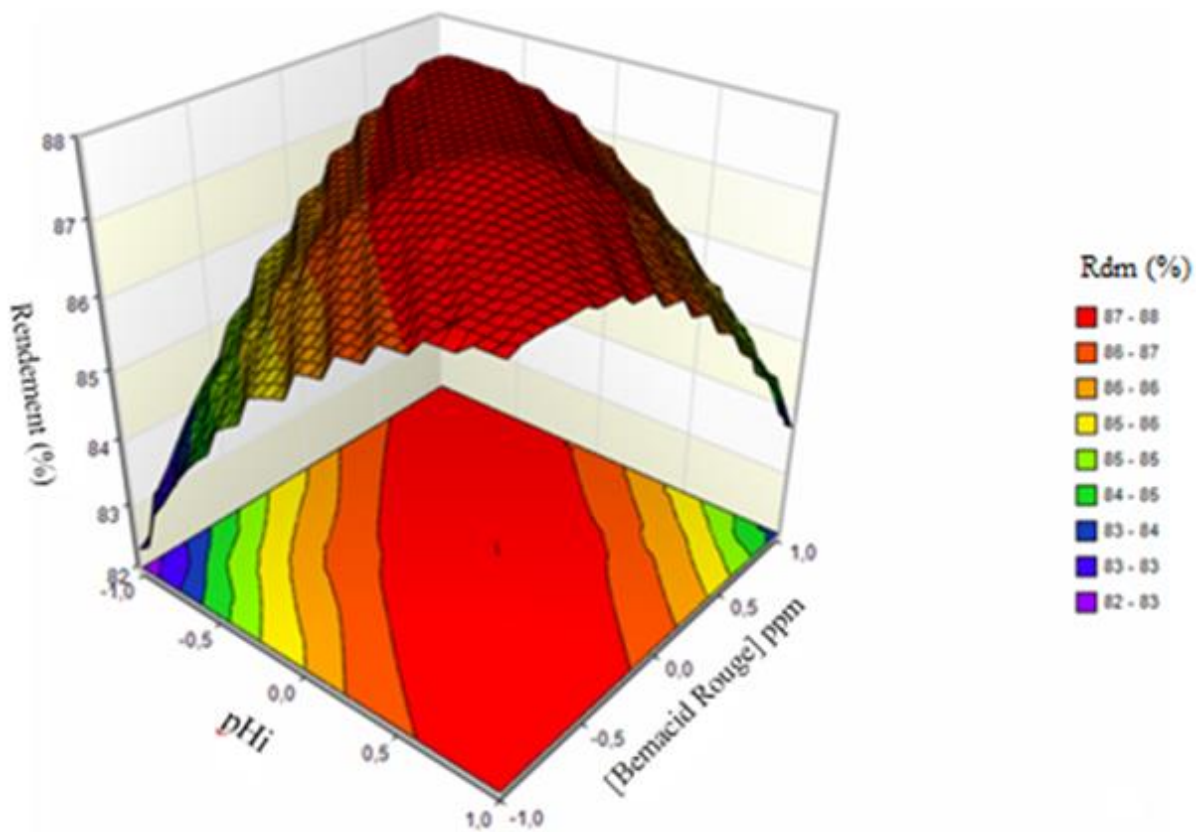


Figure 50 : Surfaces de réponse pour l'extraction de Bemacid Rouge par le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide.

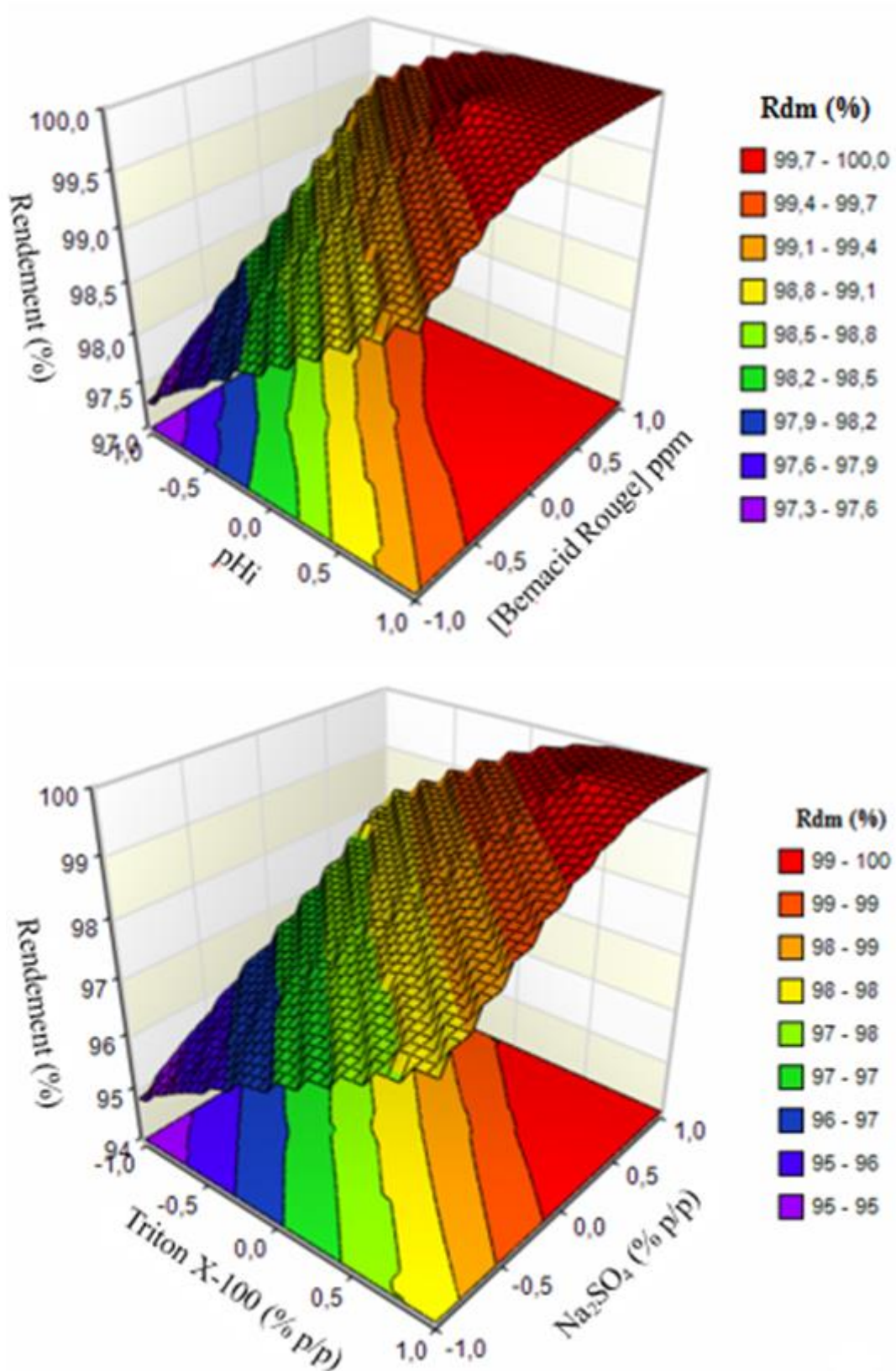


Figure 51 : Surfaces de réponse pour l'extraction de mélange (Bemacid Rouge + Ni (II)) par le 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide.

8.1. Effet du Ni (II) sur l'extraction du colorant textile Bemacid rouge

Selon les Figures 50 et 51, la présence de Ni (II) améliore l'extraction du colorant, en conservant le même effet des quatre facteurs pH, Triton X-100, Na₂SO₄ et la concentration en colorant. Le rendement minimum est de 96 % en présence de Ni (II). Dans les mêmes conditions, en l'absence de Ni (II) (colorant seul), sa valeur n'est que de 83 %. La présence de nickel donne le rendement par unité (100%) sous les deux effets, le pH et celui de la concentration du colorant. Dans l'étude d'effet du Triton X-100 et du Na₂SO₄, le rendement s'améliore de 60% à 98% en l'absence de Ni²⁺. En sa présence, il passe de 94% à 100%.

L'étude du mélange « Bemacid rouge + Ni (II) » montre que la sélectivité de l'extraction était totale (100 %) pour le colorant et 0% pour le Ni (II) sur le terrain étudié. Dans la classification de Pearson [42], le Na⁺ est un acide dur, Le Bemacid rouge est une base molle et le Ni²⁺, un acide doux. Par conséquent, Ni²⁺ ne peut pas être échangé avec Na⁺ lié au Bemacid rouge ligand.

Références

- [1]: P. Victor, A. Filipoov. The cloud point of aqueous solutions of ethoxylated monoalkylphenols in the individual state and in the presence of electrolytes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(10), 1442-1446, 2018.
- [2]: S. Naït-Tahar, M. A. Didi, D. Villemin. Uranium micelle-mediated extraction in acetate medium factorial design optimization. *Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 293(3), 789-795, 2012.
- [3]: D. Duraimuruga, L. Mathuri, J. Indulekha. Performance Evaluation of Tergitol NP-7 and Triton X-114 for the Removal of Crystal Violet Using Cloud-point Extraction. *Journal of Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30(2), 189-198, 2016.
- [4]: S. Khana, T. G. Kazi, J. A. Baig, N. F. Kolachi, H. I. Afridi. Cloud point extraction of vanadium in pharmaceutical formulations, dialysate and parenteral solutions using 8-hydroxyquinoline and nonionic surfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 371-376, 2010.
- [5]: C. Kepka, J. Rhodin, R. Lemmens, F. Tjerneld. Extraction of plasmid DNA from *Escherichia coli* cell lysate in a thermoseparating aqueous two-phase system. *Journal of Chromatography A*, 1024(1-2), 95-104, 2004.
- [6]: C. B. Ojeda, F. S. Rojas. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(3), 759-782, 2009.
- [7]: U. R. Mikael Kjellin, P. M. Claesson, P. Linse. Surface Properties of Tetra(ethylene oxide) Dodecyl Amide Compared with Poly(ethylene oxide) Surfactants. 1. Effect of the Headgroup on Adsorption. *Journal of Langmuir*, 18(18), 6745-6753, 2002.
- [8]: M. A. Bezerra, M. A. Zezzi Aruda, S. L. Costa Ferreira. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review. *Journal Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4), 269-299, 2005.
- [9]: D. Villemin, M. A. Didi. Extraction of Rare Earth and Heavy metals, Using Ionic Solvents as Extraction Medium (A Review). *Oriental Journal of Chemistry*, 29(4), 1264-1284, 2013.
- [10]: H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke. Hydrophobic Ionic Liquids With Strongly Coordinating Anions. *Journal of Chemical Communications (RSC)*, 46(21), 234-236, 2010.
- [11]: S. Taoxiang, S. Gao, Q. Chen, X. Shen. Investigation on the interactions between hydrophobic anions of ionic liquids and Triton X-114 micelles in aqueous solutions. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 456, 18-25, 2014.
- [12]: S. Zhang, Y. Gao, B. Dong, L. Zheng. Interaction between the added long-chain ionic liquid 1-dedecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and Triton X-100 in aqueous solutions. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1-3), 182-189, 2010.

- [13]: Z. Talbi, B. Haddou, H. Ghouas, M. Kameche. Cationic Dye Removal from Aqueous Solutions Using Ionic Liquid and Nonionic Surfactant-Ionic Liquid Systems: A Comparative Study Based upon Experimental Design. *Chemical Engineering Communications*, 201, 41-52, 2014.
- [14]: M. A. Didi, A. R. Sekkal, D. Villemin. Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous Solutions. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 375, 169-177, 2011.
- [15]: S. Kumar, Z. A. Khan . Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: Role of the counterion. *Journal of surfactants and detergents*, 7(4), 367-371, 2004.
- [16]: T. Pan, M. Xu, X. Chen, G. Sn, J. Guo. Cloud Point Extraction of Four Triphenylmethane Dyes by Triton X-114 as Nonionic Surfactant. *Journal of Separation Science and Technology*, 48, 1040-1048, 2013.
- [17]: J. Parikh, J. Rathore, D. Bhatt, M. Desai. Clouding Behavior and Thermodynamic Study of Nonionic Surfactants in Presence of Additives. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34, 1392-1398, 2013.
- [18]: A. Selwent, J. Luczak. Micellar aggregation of Triton X-100 surfactant in imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 557-566, 2016.
- [19]: B. Haddou, J. P. Canselier, C. Gourdon. Cloud point extraction of phenol and benzyl alcohol from aqueous stream. *Journal of Separation and Purification Technology*, 50, 114-121, 2006.
- [20]: M. A. Rub, A. O. Al-Youbi, A. M. Asiri, A. Khan, A. A. Parwaz Khan, N. Azum, K. Din. Influence of additives (inorganic/organic) on the clouding behavior of amphiphilic drug solutions: Some thermodynamic studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(3), 292-300, 2012.
- [21]: J. Chawla, R. K. Mahajan. Cloud Point Studies of Tween and Glycol in the Presence of Salts. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32, 822-827, 2011.
- [22]: K. Materna, J. Szymanowski. Separation of phenols from aqueous micellar solutions by cloud point extraction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 195-201, 2002.
- [23]: D. R. Bhatt, K. C. Maheria, J. K. Parikh. Determination of thermodynamics and design parameters for ionic liquid-induced cloud point extraction of Coralene red dye. *International Journal Environmental Science and Technology*, 13(2), 589-598, 2016.
- [24]: G. Sado, M. C. Sado. Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité, Nouvelle édition, AFNOR, 2000.
- [25]: G. E. P. Box, J. Stuart Hunter, W. G. Hunter. *Statistics for experiments*. Deuxième édition John Wiley and Sons. New –York, 633, 2005.
- [26]: J. Goupy. *Introduction aux plans d'expériences-5-ème Edition*. Dunod, 2017.

- [27]: M. S. Noorashikin, A. B. Nur Nadiah, I. Nurain, A. A. Siti Aisyah, M. R. Siti Zulaik. Determination of phenol in water samples using cloud point extraction and UV spectrophotometry. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 57(3), 15486-15494, 2016.
- [28]: R. Heydari, M. Hosseini, S. Zarabi. A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection. *Journal of Spectrochimica. Acta, Part A : Molecular and Biomolecular spectroscopy*, 150(5), 785-791, 2015.
- [29]: B. A. Fil, M. Korkmaz, C. Özmetin. Application of nonlinear regression analysis for methyl violet (MV) dye adsorption from solutions onto illite clay. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(7), 991-1001, 2016.
- [30]: W.I. Mortada, M. M. Hassanien, A. F. Donia, A. A. Shokeir. Application of cloud point extraction for cadmium in biological samples of occupationally exposed workers: relation between cadmium exposure and renal lesion. *Journal Biological Trace Element Research*, 168(2), 303-310, 2015.
- [31]: B. Haddou, Z. Boubberka, Z. Derriche, A. Taibi, H. Bouabdesselam. Separation of neutral red and methylene blue from wastewater using two aqueous phase extraction methods. *Journal of Separation Science and Technology*, 42(12), 2677-2691, 2007.
- [32]: F. Hofmeister. *Experimentelle Pathologie und Pharmakologie (Leipzig)*, 24 (1888) 247-260; Translated in W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham, 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers, *Curr. Opin. Journal of Colloid Interface Sciences*, 9, 19-37, 2004.
- [33]: R. Mousavi, F. Nekouei. Cloud point extraction of toxic reactive Black 5 dye from water samples using Triton X-100 as nonionic surfactant. *E-Journal of Chemistry*, 8(4), 1606-1613, 2011.
- [34]: A. Goswami, J. Nath, M. K. Purkait. Cloud point extraction of nitrobenzene using Triton X-100. *Journal of Separation Sciences and Technology*, 46(5), 744-753, 2011.
- [35]: M. K. Purkait, S. S. Vijay, S. DasGupta, S. De. Separation of congo red by surfactant mediated cloud point extraction. *Journal of Dyes and Pigments* 63(2), 151-159, 2004.
- [36]: Z. A. Khammas, S. K. Jawad, I. R. Ali. A new approach for extraction and determination of manganese in environmental samples using cloud point extraction coupled with spectrophotometry. *Journal of Chemical Science Transactions*, 3(1), 255-267, 2014.
- [37]: M. K. Purkait, S. Dasgupta, S. De. Determination of design parameters for the cloud point extraction of Congo red and eosin dyes using Triton X-100. *Journal of Separation and Purification Technology*, 51(2), 137-142, 2006.
- [38]: Z. Yurtman-Gündüz, O. Aydın-Urucu, E. Kök-Yetimoğlu, H. Filik. Cloud point extraction for the determination of trace copper (II) in environmental samples using a new synthesized reagent and flame atomic absorption spectrometry, *Maced. Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32(1), 69-78, 2013.

[39]: R. Gürkan, O. Yilmaz. Cloud point extraction of trace cyanide from environmental waters for indirect flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Toxicological and Environmental Chemistry*, 95(9), 1455-1469, 2013.

[40]: C. Sun, Y. Xie, Q. Tian, H. Liu. Cloud point extraction of glycyrrhizic acid from licorice root. *Journal of Separation Sciences and Technology*, 42(14), 3259-3270, 2007.

[41]: Y. Wu, Y. Jin, J. Cao, P. Yilihan, Y. Wen, J. Zhou. Optimizing adsorption of arsenic (III) by NH₂-MCM-41 using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2792-2800, 2014.

[42]: R. G. Pearson. Hard and soft acids and bases, *J. Chem. Educ.*, 45, 581-586, 1968.

[43]: M. A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemin. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Journal of Applied Clay Science*, 42(3-4), 336-344, 2009.

[44]: A. Azzouz. *Concepte de modelare si elemente de strategie in design industrial*. Editions Tehnica-Info. Chisinau, Moldova. ISBN, 2001.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Notre travail commence par l'étude du point de trouble du Triton X-100. Ce dernier est influencé par les quantités du tensioactif non ioniques et la présence d'additifs (électrolytes, liquides ioniques, ...). Nous avons projeté, sur la base de plusieurs expériences, à déterminer les conditions permettant une manipulation à température ambiante.

Les résultats décèlent que les sels de sodium diminuent la température de trouble et contribuent à l'augmentation de la taille hydrodynamique de la micelle dans l'ordre $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{NaCl}$.

Lors de notre processus d'extraction par point de trouble utilisant une solution micellaire de Triton X-100, l'addition de Na_2SO_4 régule la température de trouble aux environs de 15°C à 18°C.

L'effet de la puissance de micro-ondes sur le point de trouble n'a pas été marginalisé dans cette recherche. Une puissance de 250 Watt a été nécessaire pour la séparation des phases où la température de 75°C pour un temps de chauffage minimal de 20 min (durée courte).

Le plan factoriel élucidé, nous avons réalisé une étude expérimentale de l'extraction par point de trouble de colorants azoïques textiles Bemacid par le Triton X-100 en présence du thiocyanate de trioctylméthyl ammonium et du l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium comme deux liquides ioniques sous chauffage classique, en absence du nickel (II) et en sa présence pour dévoiler son effet.

Un plan factoriel de 2^4 a été appliqué pour optimiser quatre facteurs : le pH_i, le taux massique du Triton X-100, le taux massique du Na_2SO_4 et la concentration du colorant. Ce plan permet de prévoir l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. Ainsi, nous pouvons déceler rapidement les conditions expérimentales optimales pour l'extraction.

Se basant sur cette méthodologie, nous avons obtenu les modèles mathématiques respectifs pour les Bemacid Rouge, Jaune et Bleu à température ambiante tels que cités ci-après :

Avec le premier liquide ionique (LI₁).

$$\text{Rdm (\%)} = 76,71 - 1,34 \text{ P} + 6,74 \text{ T} + 7,04 \text{ S} - 0,62 \text{ C} + 1,61 \text{ P.T} + 1,79 \text{ P.S} - 6,29 \text{ T.S} + 1,28 \text{ S.C} - 2,07 \text{ P.T.S} + 0,78 \text{ P.T.C}$$

$$\text{Rdm (\%)} = 98,96 - 0,17 \text{ P} + 3,09 \text{ T} + 7,77 \text{ S} - 1,34 \text{ C} + 2,51 \text{ P.T} - 2,16 \text{ P.S} - 1,93 \text{ P.C} - 0,75 \text{ T.S} + 1,34 \text{ T.C} - 0,99 \text{ S.C} - 0,17 \text{ P.T.S} - 0,41 \text{ P.S.C} + 0,99 \text{ T.S.C} - 2,74 \text{ P.T.C} - 5,08 \text{ P.T.S.C}$$

$$\text{Rdm (\%)} = 74,40 + 1,51 P + 0,95 T + 8,18 S + 2,80 C + 0,11 P.T + 0,11 P.S + 1,27 P.C - 0,23 T.S - 3,39 T.C + 1,28 S.C - 0,83 P.T.S + 0,33 P.S.C + 0,33 P.T.C - 2,08 T.S.C - 1,06 P.T.S.C$$

Avec le deuxième liquide ionique (LI₂).

$$\text{Rdm (\%)} = 92,61 + 0,09 P + 4,05 T - 2,20 S - 4,69 C + 0,48 P.T + 0,42 P.S + 2,25 T.S + 2,53 T.C + 1,28 S.C - 1,00 P.T.S + 3,78 T.S.C + 0,48 P.S.C + 0,53 P.T.C - 1,05 P.T.S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 89,16 - 3,97 P + 3,27 T + 2,10 S - 5,61 C - 0,46 P.T - 0,70 P.S - 1,87 P.C - 0,93 T.S - 0,23 T.C - 1,40 S.C - 0,46 P.T.S - 2,80 P.S.C - 1,63 P.T.C + 2,57 T.S.C + 1,63 P.T.S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 91,40 + 2,93 P + 1,63 T + 2,20 S - 2,15 C + 1,82 P.T - 0,71 P.S - 2,10 P.C + 3,39 T.S - 3,32 T.C + 1,28 S.C - 4,04 P.T.S + 4,32 P.S.C - 1,15 P.T.C + 0,45 T.S.C - 1,06 P.T.S.C$$

La présence de Ni (II) améliore l'extraction de colorants en gardant les mêmes effets des quatre facteurs pH_i, Triton X-100, Na₂SO₄ et la concentration en colorant. Le rendement minimum est > 96% en présence de Ni (II). Dans les mêmes conditions, en l'absence de Ni (II) (colorants seuls), sa valeur est de l'ordre de 85%.

L'étude paramétrique, basée sur la méthodologie des plans d'expériences, a permis de prédire les effets des principaux paramètres influents sur le rendement d'extraction de Bemacid en présence du Ni (II). Ses équations respectives en fonction des paramètres étudiés pour les Bemacid Rouge, Jaune et Bleu sont :

Avec le premier liquide ionique (LI₁).

$$\text{Rdm (\%)} = 98,57 + 0,80 P + 0,80 S - 1,19 P.S + 1,28 S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 98,97 + 0,57 P + 0,57 S - 0,86 P.S + 0,29 P.C + 0,34 T.C + 1,28 S.C + 0,34 P.T.S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 99,39 + 0,23 P.T - 0,51 P.S - 0,34 P.C + 1,28 S.C$$

Avec le deuxième liquide ionique (LI₂).

$$\text{Rdm (\%)} = 99,38 + 0,44 P + 0,44 S - 0,52 P.S + 0,37 T.C + 1,28 S.C + 0,29 T.S.C - 0,29 P.T.C + 0,37 P.T.S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 99,29 + 0,41 P + 0,41 S - 0,39 P.S + 0,40 T.C + 1,28 S.C + 0,40 P.T.S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 99,65 - 0,16 C - 0,29 P.S + 1,28 S.C - 0,17 P.S.C$$

Pour le Bemacid rouge avec le liquide ionique BMIM⁺,NTf₂⁻

- En absence du Ni (II)

$$\text{Rdm (\%)} = 87,58 - 0,54 P + 3,37 T + 3,62 S + 1,25 C + 5,06 P.T + 5,32 P.S - 4,55 P.C - 6,09 T.S + 2,24 T.C + 1,28 S.C - 1,50 P.T.C + 4,58 T.S.C - 3,26 P.T.S.C$$

- En présence du Ni (II)

$$\text{Rdm (\%)} = 98,57 + 0,8 P + 0,8 S - 1,19 P.T + 1,28 S.C$$

L'étude a aussi montré que les liquides ioniques synthétisés et commercial sont très performant dans l'extraction de colorants textiles en présence et en absence du Ni (II).

Une œuvre similaire a été suivie sous micro-ondes et ce, afin de mieux cerner les comportements des facteurs sus-indiqués ainsi que sur leurs effets combinés dans cet environnement (système).

Sous micro-ondes, les modèles mathématiques respectifs pour les Bemacid (Rouge, Jaune et Bleu), sont représentés ci-après :

Avec le premier liquide ionique (LI₁).

$$\text{Rdm (\%)} = 99,67 + 0,11 P + 0,06 T - 0,07 S - 0,18 C + 0,06 P.T + 0,12 P.S + 0,23 P.C + 1,28 S.C - 0,16 P.T.S + 0,17 T.S.C - 0,06 P.T.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 99,44 - 0,15 P + 0,39 T - 0,33 S - 0,12 C + 0,04 P.T + 0,05 P.S - 0,15 P.C + 0,18 T.S - 0,03 T.C - 0,33 S.C - 0,16 P.T.S - 0,36 P.S.C + 0,04 P.T.C + 0,25 P.T.S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 97,78 - 0,12 P + 0,32 T + 1,5 S - 0,79 P.T + 0,57 P.S + 0,16 P.C - 3,39 T.C + 1,28 S.C + 0,38 P.T.S - 0,55 T.S.C + 0,29 P.S.C + 0,61 P.T.C - 1,02 P.T.S.C$$

Avec le deuxième liquide ionique (LI₂).

$$\text{Rdm (\%)} = 99,22 + 0,08 P + 0,26 T - 0,35 C + 0,38 P.T + 0,27 T.S + 0,41 T.C + 1,28 S.C - 0,32 P.T.S + 0,12 T.S.C + 0,18 P.S.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 99,71 + 0,11 S - 0,12 C + 0,24 P.T + 0,09 P.S + 0,07 P.C - 0,09 T.S - 0,07 T.C - 0,11 P.T.S + 0,12 P.T.C$$

$$\text{Rdm (\%)} = 99,71 - 0,11 P + 0,06 S - 0,04 C + 0,06 P.T - 0,09 P.S - 3,39 T.C + 1,28 S.C - 0,06 P.T.S + 0,11 T.S.C + 0,04 P.T.C - 0,04 P.T.S.C$$

Les résultats montrent que le colorant peut être éliminé de manière significative dans une extraction par point de trouble unique dans des conditions optimales et que les modèles polynomiaux développés ici peuvent constituer une base précieuse pour des applications à l'échelle industrielle.

La présence du Ni (II) et l'exécution de l'extraction sous micro-ondes conduisent aussi à des rendements élevés pour les niveaux bas des quatre facteurs.

L'emploi de l'extraction par point de trouble des colorants Bemacid dans un milieu aqueux à température ambiante permet d'extraire environ 3226 fois la quantité de colorants normalisée par l'agence de protection de l'environnement.

Comme perspectives à cette étude, nous appelons à faire usage de ces résultats par l'investigation dans le traitement des effluents industriels, la valorisation des eaux traitées pour l'industrie et dans l'irrigation.

Annexe 1

DECRETS

Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

Le Chef du Gouvernement,

Sur le rapport du ministre de l'aménagement du territoire et de l'environnement,

Vu la Constitution, notamment ses articles 85-4° et 125 (alinéa 2) ;

Vu la loi n° 90-08 du 7 avril 1990, complétée, relative à la commune ;

Vu la loi n° 90-09 du 7 avril 1990, complétée, relative à la wilaya ;

Vu la loi n° 03-10 du 19 Jomada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable ;

Vu la loi n° 04-04 du 5 Jomada El Oula 1425 correspondant au 23 juin 2004 relative à la normalisation ;

Vu la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005 relative aux hydrocarbures ;

Vu le décret présidentiel n° 04-136 du 29 Safar 1425 correspondant au 19 avril 2004 portant nomination du Chef du Gouvernement ;

Vu le décret présidentiel n° 05-161 du 22 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 1er mai 2005 portant nomination des membres du Gouvernement ;

Vu le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels ;

Décète :

Article 1er. — En application des dispositions de l'article 10 de la loi n° 03-10 du 19 juillet 2003, susvisée, le présent décret a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

SECTION 1

DES DISPOSITIONS PRELIMINAIRES

Art. 2. — Au sens du présent décret on entend par rejet d'effluents liquides industriels tout déversement, écoulement, jet et dépôt d'un liquide direct ou indirect qui provient d'une activité industrielle.

Art. 3. — Les valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels sont celles fixées en annexe du présent décret.

Toutefois, en attendant la mise à niveau des installations industrielles anciennes dans un délai de cinq (5) ans, les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels prennent en charge l'ancienneté des installations industrielles en déterminant une tolérance pour les rejets d'effluents liquides industriels émanant de ces installations. Ces valeurs sont fixées et annexées au présent décret.

Pour les installations pétrolières, le délai est de sept (7) ans conformément aux dispositions législatives en vigueur, et notamment celles de la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005, susvisée,

En outre et en raison des particularités propres aux technologies utilisées, des tolérances particulières aux valeurs limites sont également accordées selon les catégories industrielles concernées. Ces tolérances sont annexées au présent décret.

SECTION 2

DES PRESCRIPTIONS TECHNIQUES RELATIVES AUX REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Art. 4. — Toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en annexe du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

Art. 5. — Les installations de traitement doivent être conçues, exploitées et entretenues de manière à réduire à leur minimum les durées d'indisponibilité pendant lesquelles elles ne peuvent assurer pleinement leur fonction.

Si une indisponibilité est susceptible de conduire à un dépassement des valeurs limites imposées, l'exploitant doit prendre les dispositions nécessaires pour réduire la pollution émise en réduisant ou en arrêtant, si besoin, les activités concernées.

SECTION 3

DU CONTROLE DES REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Art. 6. — Au titre de l'autocontrôle et de l'autosurveillance les exploitants d'installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent tenir un registre où sont consignés la date et les résultats des analyses qu'ils effectuent selon des modalités fixées par arrêté du ministre chargé de l'environnement et, le cas échéant, du ministre chargé du secteur concerné.

Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par la réglementation en vigueur.

Art. 7. — Les résultats des analyses doivent être mises à la disposition des services de contrôle habilités.

Art. 8. — Les services habilités en la matière effectuent des contrôles périodiques et ou inopinés des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des rejets d'effluents liquides industriels visant à s'assurer de leur conformité aux valeurs limites fixés en annexe du présent décret.

Art. 9. — Le contrôle des rejets comporte un examen des lieux, des mesures et analyses opérées sur place et des prélèvements d'échantillons aux fins d'analyses.

Art. 10. — L'exploitant de l'installation concernée est tenu d'expliquer, commenter ou fonder tout dépassement éventuellement constaté et fournir les actions correctives mises en œuvre ou envisagées.

Art. 11. — Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.

Le procès-verbal comporte :

— les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle,

— la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité,

— la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place,

— les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place,

— l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement,

— le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé.

Art. 12. — Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.

Art. 13. — Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.

Art. 14. — Le présent décret sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.

Ahmed OUYAHIA.

ANNEXE I

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercuré total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

ANNEXE II

TOLERANCE A CERTAINES VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS SELON LES CATEGORIES D'INSTALLATIONS

1 - INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE :

a - Abattoirs et transformation de la viande :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Volume /quantité	m3/t carcasse traitée	6	8
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO ₅	g/t	250	300
DCO	"	800	1 000
Matière décantable	"	200	250

b - Sucrierie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	6-9	6-9
DBO ₅	mg/l	200	400
DCO	"	200	250
MES	"	300	350
Huiles et graisses	"	5	10

c - Levurerie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	6,5 - 8,5
DBO ₅	mg/l	100	120
DCO	"	7 000	8 000
MES	"	30	50

d - Brasserie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	9 - 10,5
DBO ₅	g/t de malt produit	250	300
DCO	"	700	750
MES	"	250	300

PH : Potentiel d'hydrogène

DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours

DCO : Demande chimique en oxygène

MES : Matière en suspension

e - Corps Gras :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO ₅	g/t	200	250
DCO	"	700	800
MES	"	150	200

2 - Industrie de l'Energie :**a - Raffinage de pétrole :**

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Débit d'eau	m ³ /t	1	1,2
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DBO ₅	g/t	25	30
DCO	"	100	120
MES	"	25	30
Azote total	"	20	25
Huiles et graisses	mg/l	15	20
Phénol	g/t	0,25	0,5
Hydrocarbures	g/t	5	10
Plomb	mg/l	0,5	1
Chrome 3+	"	0,05	0,3
Chrome 6+	"	0,1	0,5

b - Cokéfaction :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
DBO ₅	mg/l	30	40
DCO	"	120	200
Phosphores	"	2	2
Cyanures	"	0,1	0,1
Composés d'Azote	"	35	40
Indice Phénols	"	0,3	0,5
Benzène, Toluène, Xylène	"	0,08	0,1
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	"	0,08	0,1
Sulfure	"	0,08	0,1
Substances filtrables	"	40	50

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

3 - Industrie mécanique :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5- 8,5	5,5- 8,5
DCO	mg/l	300	350
Cyanure	"	0,1	0,15
Cuivre	"	0,7	1
Nickel	"	0,7	1
Zinc	"	2,5	3
Plomb	"	0,7	1
Cadmium	"	0,5	1
Hydrocarbures	"	15	20
Phénol	"	0,5	1
Métaux totaux	"	20	25

4 - Industrie de transformation des métaux :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Cuivre	mg/l	1,5	2
Nickel	"	2	2,5
Chrome	"	1,5	2
Fer	"	5	7,5
Aluminium	"	5	7,5

5 - Industrie de minerais non métallique :**a - Céramique :**

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
Matière décantable	"	0,5	1
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2

b - Verre :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES INDUSTRIES ANCIENNES
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
MES	"	0,3	0,5
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2
Chrome	"	0,1	0,1
Cobalt	"	0,1	0,1
Cuivre	"	0,1	0,3
Nickel	"	0,1	0,5
Zinc	"	2	5

PH : Potentiel d'hydrogène
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

c - Ciment, plâtre et chaux :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
Matière décantable	"	0,5	1
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2
Chrome	"	0,1	0,1
Cobalt	"	0,1	0,1
Cuivre	"	0,1	0,3
Nickel	"	0,1	0,5
Zinc	"	2	5

6 - Industrie de textile :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
PH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	"	250	300
Matière décantable	"	0,4	0,5
Matière non dissoute	"	30	40
Oxydabilité	"	100	120
Permanganate	"	20	25

7 - Industrie de tannerie et mégisserie :

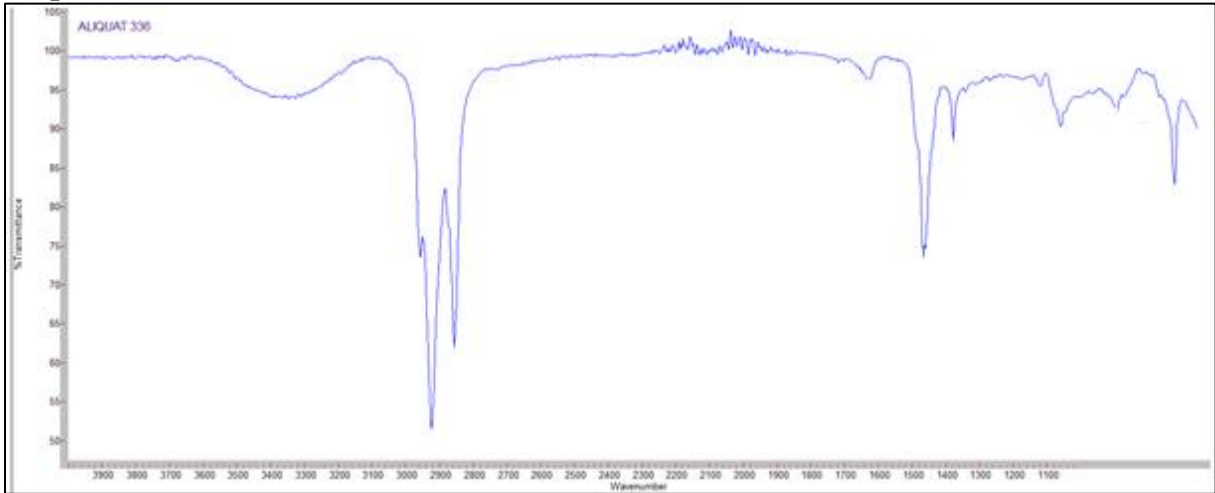
PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES INDUSTRIES ANCIENNES
DBO ₅	mg/l	350	400
DCO	"	850	1000
MES	"	400	500
Chrome total	"	3	4

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

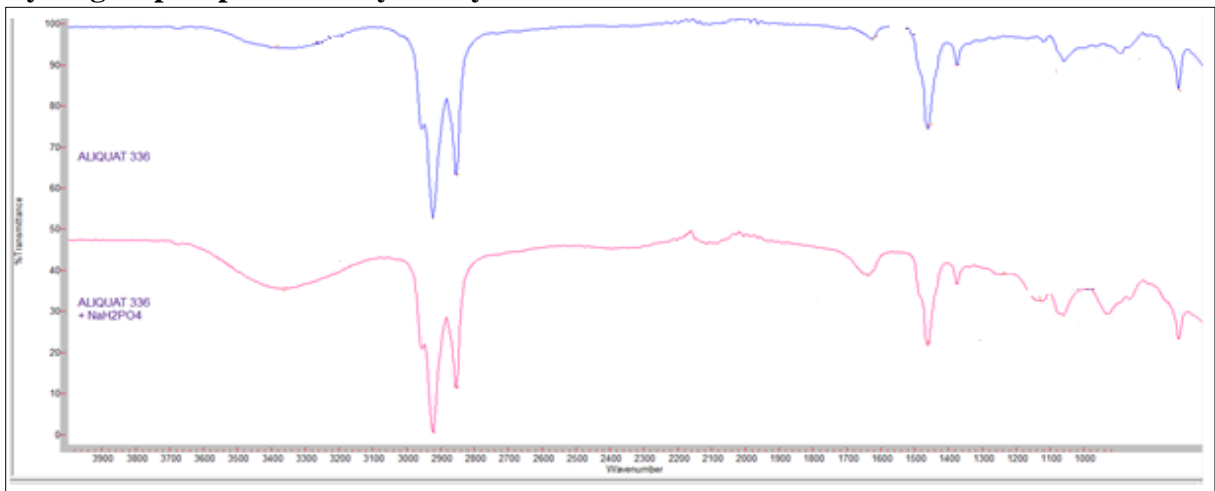
Annexe 2

Caractérisation IRFT des deux liquides ioniques

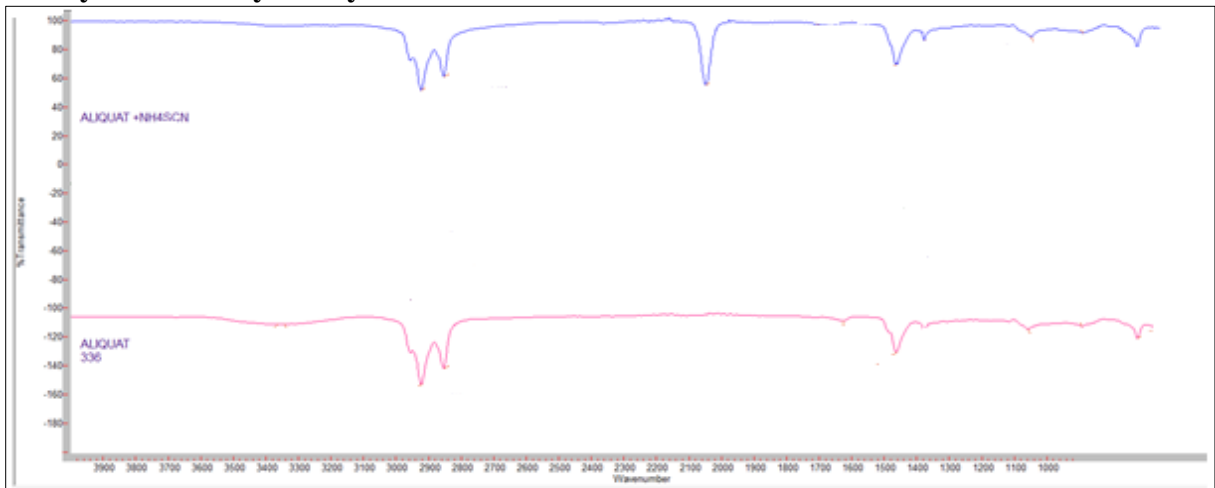
Aliquat 336



Hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium



Thiocyanate trioctylméthyl ammonium



Résumé

Les effluents industriels issus des activités textiles ont souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable. Au cours de ces dernières années des études réalisées sur les colorants textiles ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficaces.

Dans le but d'atteindre des concentrations très faibles dans les effluents industriels en matière de colorants, des technologies efficaces ont été investies.

Notre travail consiste à l'extraction par point de trouble (CPE) de trois colorants Bemacid seuls et en présence du Ni(II), sous chauffage classique et sous micro-ondes. La méthodologie appliquée se base sur la séparation de deux phases aqueuses suite à la déshydratation des surfactants non ioniques moyennant l'agrégation des micelles à une température supérieure à celle du point de trouble. En plus, cette technique permet la récupération de solutés, préalablement complexés, présents dans un faible volume coacervat (riche en surfactant). Elle est relativement simple, efficace et écologique pour l'élimination des matières toxiques de l'environnement.

Les effets des différents paramètres tels que le pHi, le taux du Triton X-100, le taux du sel (Na_2SO_4) et la concentration de colorants en présence de 100 ppm de liquides ioniques sur le rendement de la CPE, ont été étudiés par le biais d'un plan factoriel. Les résultats ont montré que la rétention des colorants a été importante (> 95%) en une seule extraction, sans apport d'énergie et dans les conditions optimales.

Mots clés : CPE, Colorants Bemacid, Plan factoriel, Triton X-100, Liquides ioniques.

Abstract

Industrial effluents from textile activities often have a significant coloring pollutant load that is difficult to biodegrade. In recent years studies on textile dyes have shown that they are among the most toxic elements. Decontamination by conventional techniques is in some cases ineffective.

In order to achieve very low concentrations in industrial effluents with regard to dyes, effective technologies have been invested.

Our work involves the extraction of three dyes by Bemacid alone and in the presence of Ni (II) under standard heating and microwaves irradiation. The methodology applied is based on the separation of two aqueous phases following the dehydration of the nonionic surfactants by aggregating the micelles at a temperature higher than that of the cloud point. In addition, this technique allows the recovery of solutes, previously complexed, present in a low volume coacervate (rich in surfactant). It is relatively simple, efficient and environmentally friendly for the removal of toxic materials from the environment.

The effects of various parameters such as pHi, Triton X-100, salt (Na_2SO_4), and dye concentration in the presence of 100 ppm ionic liquids on CPE performance were investigated by through a factorial plan. The results showed that dye retention was significant (> 95%) in a single extraction, with no energy input, and under optimal conditions.

Keywords: CPE, Bemacid dyes, Factorial design, Triton X-100, Ionic liquids.

المخلص :

غالبًا ما يكون للسوائل الصناعية الناتجة عن الأنشطة النسيجية حمولة كبيرة من ملوثات التلوين والتبييض بتحللها. في السنوات الأخيرة، أظهرت الدراسات على أصباغ النسيج أنها من بين العناصر الأكثر سمية. في بعض الحالات يكون التطهير غير فعال.

من أجل تحقيق تركيزات منخفضة للغاية في النفايات الصناعية السائلة فيما يتعلق بالأصباغ، تم استثمار التقنيات الفعالة.

ينطوي عملنا على استخراج ثلاثة أصباغ Bemacid لوحدها وبحضور Ni (II) في ظل التدفئة القياسية والميكروويف. تعتمد المنهجية المطبقة على الفصل بين مرحلتين مائيتين من خلال إزالة الماء عن المادة الفعالة غير الأيونية من طريق تجميعها لمذيلات عند

درجة حرارة أعلى من درجة الضباب. بالإضافة إلى ذلك، تتيح هذه التقنية استرداد المواد المذابة، المعقدة سابقًا، الموجودة في حجم صغير (غني بالمادة الفعالة). إنها بسيطة نسبيًا وفعالة وصديقة للبيئة لإزالة المواد السامة من البيئة.

تم دراسة آثار العوامل المختلفة مثل pH i Triton X-100 والملح (Na_2SO_4) وتركيز الصبغة في وجود 100 ppm من السوائل الأيونية على أداء CPE من خلال خطة عاملية. أظهرت النتائج أن احتباس الصبغة كان كبيرًا (< 95%) في عملية استخراج واحدة، بدون مدخلات للطاقة وتحت الظروف المثالية.

الكلمات المفتاحية: CPE، أصباغ Bemacid، خطة عاملية، Triton X-100، السوائل الأيونية.

An efficient cloud point extraction of mixed organic-inorganic pollutants using an ionic liquid as extractant: separation of the red Bemacid dye from nickel (II) in saline medium and optimization through factorial design methodology

Rahmouna Semmoud, Mohamed Amine Didi*

Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, Box. 119, Algeria, Tel.: +213552639237; Fax: +21343213198; emails: madidi13@yahoo.fr (M.A. Didi), semmoud2009@live.fr (R. Semmoud)

Received 9 August 2018; Accepted 1 February 2019

ABSTRACT

This study concerns to the cloud point extraction of red Bemacid dye from an aqueous solution sulfate medium without and with nickel (II) presence using 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide (BMIM^+ , NTf_2^-) ionic liquid as extractant in the presence of a nonionic surfactant (Triton X-100). A two-level factorial design and response surface methodology was used to evaluate the effects of parameters affecting extraction efficiency: pH (4.0–8.0), mass % of Triton X-100 (2%–10%), Na_2SO_4 (8%–10%) and red Bemacid dye concentration (10–100 ppm). Mathematical model has been developed to predict the effect of each variable and their interactions in the response (dye removal). A comparison between the predicted values using the model equation and the experimental values showed correlation coefficients higher than $R^2 > 0.998$. The response of factorial design (dye removal) showed a high elimination of dye removal with a yield of elimination of 96%. The study of mixture “red Bemacid dye and Ni^{2+} ” shows that the selectivity of cloud point extraction was 100% for the red Bemacid dye and 0% for Ni^{2+} .

Keywords: Red Bemacid dye; Cloud point extraction; Triton X-100; Nickel; Selectivity; Sulfate medium

1. Introduction

Textile industries release toxic and carcinogenic chemicals in its aqueous effluents causing environmental and economic problems [1–3]. Nowadays, synthetic organic dyes are found in various fields, but especially in the textile industry. The reversing dyes in nature cause injury to human health and affect the environment [4]. The presence of dyes in wastewater, generated by the textile industries, even at low concentrations of 1 mg L^{-1} , leads to the alteration of the esthetic properties and transparency of public effluents, having a direct repercussion on the environment [5]. Dyes removal from industrial effluents is a big challenge since most dyes are light and heat stable, rich in organic matter,

present a complex aromatic structure and most of them are not biodegradable [6,7]. The discharge of industrial wastewaters containing nickel (II) to the environment has been on the increase as a result of rapid intensification of industries. Numerous techniques have been used for the removal of heavy metals from industrials effluents such as: ion exchange, reverse osmosis, adsorption, precipitation, phyto-extraction, ultra-filtration and cloud point extraction (CPE) [8,9].

The later method has been reported [10] to be an efficient extraction method for dyes and metals. This method requires small amount of relatively non-flammable and non-volatile surfactant and uses a small quantity of solvent, being friendly with the environment [2,11].

* Corresponding author.

Ionic liquids present unique properties such as non-volatility (negligible vapor pressure), thermal stability, non-flammable nature, lower reactivity and a strong ability to dissolve a large variety of organic and inorganic compounds. Due to this, thorough studies should be made on the extraction of rare earth (lanthanides plus Sc and Y) and heavy metals [12–17]. The high density of imidazolium-based ILs relative to water makes them excellent extractants. The difference typical density between ionic liquids and water, favors rapid settling in phase-separation devices [18]. On the other hand, their miscibility with water can be complete or partial. This behavior is mainly due to the nature of the anion, which forms hydrogen bonds.

In this study, azoic red Bemacid from textile industry (Soitex-Algeria), was tried to pre-concentrate and eliminate using CPE. The main parameters affecting the removal of the dye were studied. Factorial experimental design methodology of 2^4 was used in the statistical planning of experiments, in order to obtain linear empirical relationship linking the response of the process (extraction yield) to four factors: initial pH, Triton X-100, Na_2SO_4 and the red Bemacid concentration in the presence of BMIM^+ , NTf_2^- (100 ppm). The aim of this study was the comparison between the extraction of red Bemacid in an aqueous medium without and with Ni^{2+} (mass ratio of 4%) and observation of the metal effect on dye extraction.

2. Materials and methods

2.1. Materials and instruments

T-Octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100; $n = 9,10$ with HLB = 13.5), the critical micelle concentration (CMC) of Triton X-100 is 3.0×10^{-4} M (at 25°C) and the cloud point at 1 wt.% in water was 68°C ; 1-Butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide (BMIM^+ , NTf_2^-) ionic liquid; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 ; NaOH. The pH values of the solutions were adjusted in the range 4–8 by adding sulfuric acid (H_2SO_4) and sodium hydroxide (NaOH) as appropriate. Sodium sulfate (Na_2SO_4) was used to lower the cloud temperature and to facilitate at room temperature (25°C).

All reagents were provided by Sigma-Aldrich (Sarl Prochima Sigma –Tlemcen Algeria).

The red Bemacid N-TF is a dye ($\lambda_{\text{max}} = 505$ nm, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClN}_4\text{NaO}_6\text{S}_2$, $M = 583.0$ g mol $^{-1}$), water-soluble due to the presence of sulfonate or carboxylate groups. It is often difficult to know the chemical composition of this dye, since the confidentiality of the chemical composition is generally preserved [19]. Currently, the textile industry of Soitex (Tlemcen, Algeria), has filed trademarks that give no indication of the structure, but characterize the processes of

nuance and application. The fiber–dye affinity is the result of ionic bonds between the sulfonic acid portion of the dye and the amino groups of the textile fibers. Stock dye solutions (200 mg L $^{-1}$) were prepared by dissolving 2 g of dye in 1 L of distilled water. Experimental solutions of desired concentration were obtained by further dilution. The pH measurements were made by a pH meter Hanna instruments (France). Stirring was provided by a mechanic stirrer type Vortex. Weighs are made with an electronic analytical balance type Carat Series OHAUS Item: PAJ1003. Dosing of the dye and the nickel (II) was carried out using a UV/Visible spectrophotometer, type SPECORD 210/Plus, Tlemcen-Algeria ($\lambda_{\text{max}} = 396$ nm for Ni^{2+}).

2.2. Procedure

Extraction of the red Bemacid dye in an aqueous medium using CPE (Fig. 1) was carried out in 10 mL graduated tubes in which the nonionic surfactant (Triton X-100) was mixed with the extracting agent (BMIM^+ , NTf_2^- as an ionic liquid LI) and the salt (sodium sulfate). The mixture was stirred and left to stand in rest for 24 h at room temperature. After this time, the coacervate phase was separated from the diluted phase. The dye present in the diluted phase is then measured using a UV–VIS spectrophotometer. The extraction of dye from the mixture solution “red Bemacid-Nickel” was realized with 4% w ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). After 24 h, the diluted phase was analyzed (Nickel, Bemacid red).

3. Results and discussion

Factorial experimental design methodology is able to study the effect of each variable (factor) and also to detect the possible interactions between factors with a reasonable number of experiments [20]. In this investigation for quantification of the effects of four variables on the dye removal, a two-level factorial design (low and high) of experiments was adopted. Fig. 2 shows the graphs of surface response of dye extraction and the effects of the different factors on its efficiency.

3.1. Factorial design study

The study of the effects at two levels based of the factorial design of 2^4 experiments of the four factors: pH (P), Triton X-100 (T), sodium sulfate (S) and initial dye concentration (D) is shown in Table 1. Without addition of IL, in Fig. 3 can be seen that in the range of 1%–10% of Triton X-100, the cloud temperature was 63°C . The concentration of IL was fixed at 100 ppm. Beyond this concentration, the cloud point increases (Fig. 4).

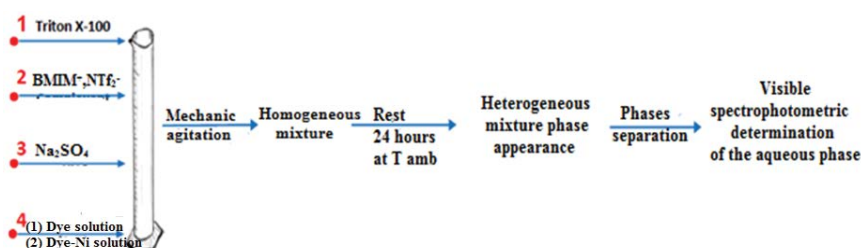


Fig. 1. Procedure adopted for the study of the extraction of dye without Ni^{2+} and with Ni^{2+} by coacervate.

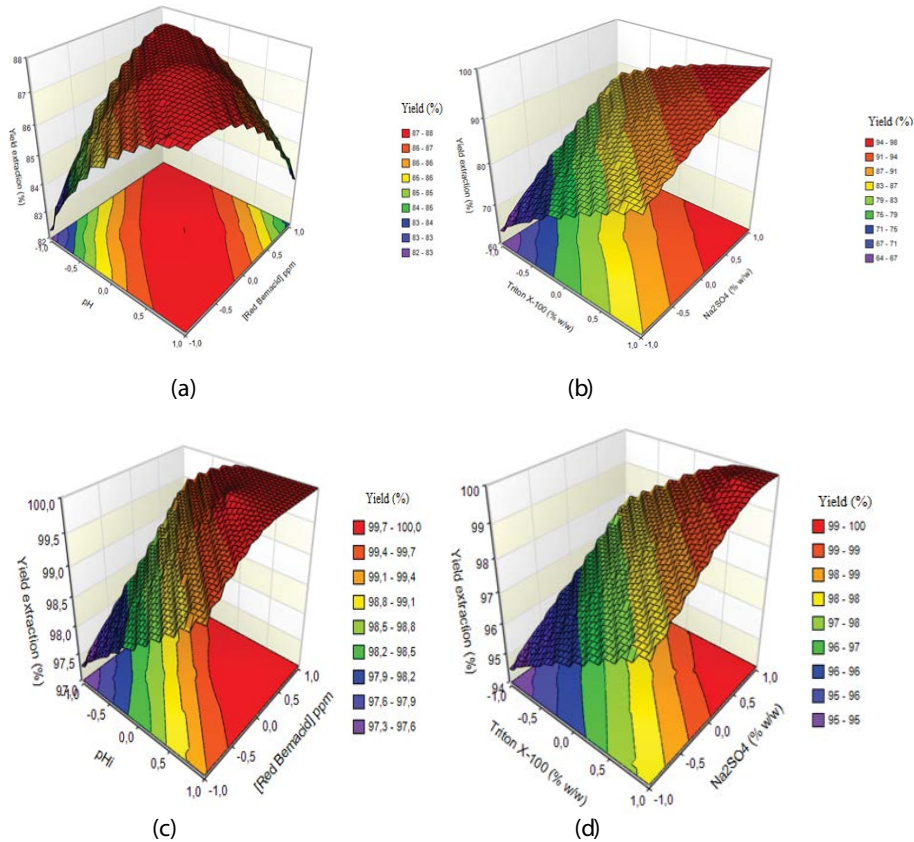


Fig. 2. Three-dimensional isometric response curves smoothed by a simple mathematical model (Eqs. (3) and (4)): (a) and (b) red Bemacid without Ni²⁺; (c) and (d) red Bemacid in presence of Ni²⁺.

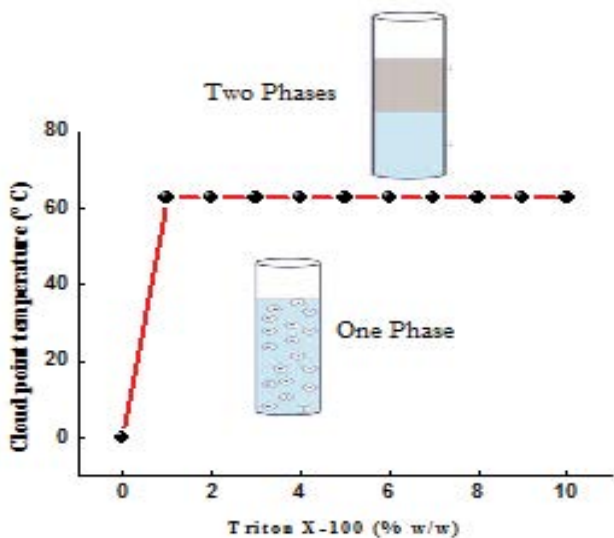


Fig. 3. Influence of the nonionic surfactant (Triton X-100) on the cloud point temperature.

The sample solutions used for the cloud point determination were prepared by directly mixing 2% Triton X-100 and different concentrations of the ionic liquid in graduated

Table 1
Basis of the factorial design of 2⁴ experiments

Settings	Reduced variable	Value of the actual variable		
		Minimum	Average	Maximum
pH (<i>P</i>)	<i>X</i> ₁	4	6	8
Triton X-100 (<i>T</i>)	<i>X</i> ₂	2	6	10
Na ₂ SO ₄ (<i>S</i>)	<i>X</i> ₃	8	9	10
Initial dye concentration (<i>D</i>)	<i>X</i> ₄	10	55	100

tubes with a total volume of 10 mL, then homogenized and placed in a bath thermostatic by varying the temperature of 5°C every 30 min. When the solution has become cloudy, the temperature *T_c* increases sharply with the increase in ionic liquid concentrations. In the range 0–500 ppm of IL, the *T_c* increases from 63°C to 90°C.

Fig. 4 indicates that the cloud point of Triton X-100 increased by addition of the ionic liquid. It is known that turbidity is obtained around the CMC so that its addition can alter/modify favorably the physicochemical properties of such systems [21].

The hydrophobicity deficiency leaves the ionic liquid close to the micelle–water interface while preventing penetration into the Triton X-100 micelle and replacement of the

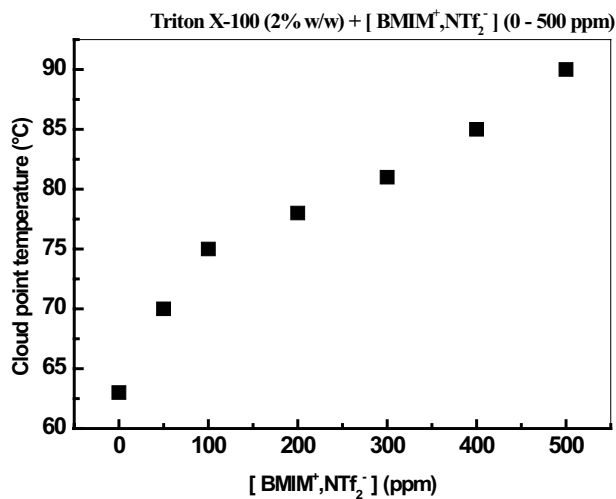


Fig. 4. Effect of IL on the cloud point temperature.

nonionic surfactant monomers. Nevertheless, an increase in the cloud point caused by the hydrogen bond between H of the imidazolium ring and O of the oxyethylene chain of Triton X-100 cannot be neglected [22,23].

CMC, micelle size, aggregation numbers are the key physicochemical properties of aqueous surfactant solutions [24]. Aggregate size is significantly affected by hydrophobic and hydrophilic ionic liquids while affecting the cloud point [24,25].

Table 2
Experimental data

Testing	Settings				Reduced variable				Replies	
	pH	Triton X-100 (% p/p)	Na ₂ SO ₄ (% p/p)	[Dye] ppm	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Yield %	
									Dye	Dye + Ni ²⁺
1	4.0	2	8	10	-	-	-	-	75.6	95.6
2	8.0	2	8	10	+	-	-	-	63.4	100
3	4.0	10	8	10	-	+	-	-	95.1	95.1
4	8.0	10	8	10	+	+	-	-	100	100
5	4.0	2	10	10	-	-	+	-	100	100
6	8.0	2	10	10	+	-	+	-	100	100
7	4.0	10	10	10	-	+	+	-	100	100
8	8.0	10	10	10	+	+	+	-	100	100
9	4.0	2	8	100	-	-	-	+	95.1	95.1
10	8.0	2	8	100	+	-	-	+	54.0	100
11	4.0	10	8	100	-	+	-	+	54.6	95.1
12	8.0	10	8	100	+	+	-	+	87.8	100
13	4.0	2	10	100	-	-	+	+	90.24	100
14	8.0	2	10	100	+	-	+	+	90.24	96.24
15	4.0	10	10	100	-	+	+	+	100	100
16	8.0	10	10	100	+	+	+	+	100	100
17 ^a	6.0	6	9	55	0	0	0	0	100	100
18 ^a	6.0	6	9	55	0	0	0	0	99.6	99.8
19 ^a	6.0	6	9	55	0	0	0	0	98.9	98.9

^aThree additional central point tests (0,0,0) for calculating student and Fisher tests, using the normal variance rule.

Thus, 16 experiments with all possible combinations of variables were performed at room temperature ($T = 25^{\circ}\text{C}$) and a matrix was established according to their high (+1) and low (-1) levels, to which three central points (0) were added to estimate the experimental error. The results of the dye extraction were expressed in terms of extraction yield (Table 2).

Extraction yield is calculated according to Eq. (1):

$$Y(\%) = \frac{C_i - C_a}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

where C_i is the initial concentration and C_a is the concentration in aqueous phase after extraction.

The coded model used for 2^4 factorial designs was as follows:

$$Y(\%) = a_0 + \sum_1^4 a_i X_i + \sum_{i=1, j=2}^{i=3, j=4} a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1, j=2, k=3}^{i=2, j=3, k=4} a_{ijk} X_i X_j X_k + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 \quad (2)$$

where a_0 represents the overall mean and a_i represents the regression coefficient corresponding to the main interactions and effects of the factors.

For reasons of reproducibility, it is necessary to check whether this model accurately describes the process studied by determining which coefficients could be neglected, by means of Student's t -test and Fisher's test. The adequacy

of the model strongly depends on the accuracy of the experiment.

For the current experiment, measurements of volume, weight and dye analysis are the main causes of errors. For this purpose, three additional central point attempts (0,0,0) are required to estimate the average error in the value of each coefficient, based on the random variance. Calculations are summarized in Table 3. Thus, with 95% confidence ($\alpha = 0.05$), and for two variances (three attempts at the central point), the value of $t_{v,1-\alpha/2}$ was calculated as 2.92. Therefore, and at $(1 - \alpha)$, the confidence interval for all the estimated coefficients, using 19 tests ($N = 19$), were $\Delta a_i = \pm 0.293$ and $\Delta a_i = \pm 0.2652$, for red Bemacid, with and without Ni^{2+} addition, respectively, with a confidence level of 95% according to the Student's test. The final forms of polynomial models that describe the extraction of red Bemacid were as follows:

Bemacid red solution without nickel:

$$Y = 87.58 - 0.54X_1 + 3.37X_2 + 3.62X_3 + 1.25X_4 + 5.06X_1X_2 + 5.32X_1X_3 - 4.55X_1X_4 - 6.09X_2X_3 + 2.24X_2X_4 + 1.28X_3X_4 - 1.50X_1X_2X_4 + 4.58X_2X_3X_4 - 3.26X_1X_2X_3X_4 \quad (3)$$

Bemacid red solution in the presence of nickel:

$$Y(\%) = 98.57 + 0.8X_1 + 0.8X_3 - 1.19X_1X_2 + 1.28X_3X_4 \quad (4)$$

The three-dimensional isometric response curves (Fig. 2) are smoothed by the mathematical model (Eqs. (3) and (4)): (a) and (b) red Bemacid without Ni^{2+} /(c) and (d) red Bemacid in the presence of Ni^{2+} .

3.2. Effect of pH

pH is the most important factor for CPE because it regulates the partition of the target micellar phase for organic molecules [26]. It increases the partition coefficient of the analyte between the coacervate and the aqueous phase. Its

effect depends on the characteristics of the surfactants and the analytes [27]. Note that the percentage of recovery of the dye is lower in acidic medium and increases with the pH [28], it is 80% for the pH = 4.0 and 90% for pH = 8.0 (Fig. 2(a)).

These results can be explained by the characteristics of the dye molecules in solution. The pH affects the mechanism of reactivity and the formation of micelles [29].

At acidic pH, the efficiency is not quantitative, due to the incomplete formation of the complexes [30] and to the increasing ionic character of the oxy group of the nonionic surfactant, favoring the CMC and leading to the decrease of solubility of the dyes in the micelles [31]. On the other hand, at a basic pH, the CMC is lowered because of the cracking hydrophobicity of the oxy groups which increases the size of the micelles as well as the number of aggregation and the dyes are deprotonated and behave similar to a hydrophobic molecule. Consequently, their solubilization increases leading to an increase in extraction [30,31].

3.3. Effect of Na_2SO_4 salt

The cloud point temperature of nonionic surfactants can be affected by the system environment. The addition of salts has the effect of salting out, moreover it facilitates the phase separation process [30,31]. In this concept, Na_2SO_4 was investigated as an electrolyte in the range of 1%–10%. From Fig. 2(b), it can be noticed that the yield increases from 83% to 98% by adding more Na_2SO_4 . The dehydration of the ethoxy groups on the outer surface of the micelles is favored in the presence of the salts leading to the increase of the aggregates and consequently to solubilize more quantity of dyes [32,33]. The anion SO_4^{2-} is common between $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Na_2SO_4 used in this study. Sodium sulfate has the most negative effect. Thus, addition of a small amount of this salt can reduce the cloud point to less than 20°C. The cloud temperature in the presence of Na_2SO_4 is lower than those in the presence of NaCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI , KBr and KNO_3 salts [34]. The phenomenon obeys the arrangement of anions in the lyotropic Hofmeister's series [35]. SO_4^{2-} is a strongly hydrated anion (salting out).

Table 3
Model adequacy tests and analysis of variance

Characteristics	Symbols	Values	
		Red	Red- Ni^{2+}
Average yield at point (0,0,0)	Y_0	87.58	98.57
Random variance	$S^2 = \sigma$	0.1922	0.1568
Square root of variance	S	0.4384	0.3959
Risk factor (arbitrarily chosen)	α	0.05	0.05
Average error on coefficient value	Δa_i	0.2936	0.2652
Remaining coefficients	R	14	5
Model response to point (0,0,0)	$a_0(y_{0,0,0})$	87.58	98.57
Divergence of average return	D	11.9193	0.9243
Error on the divergence of the average return	Δd	5.6287	5.0840
Average yield of the 16 experiments	Y_m	89.46	98.73
Residual variance	S_r^2	177,922.46	11,807.99
Fisher's test	F	3.81	6.94

^a $\alpha = 0.05$ was arbitrarily chosen. In this case, it was considered that 95% confidence can be satisfactory.

3.4. Effect of dye concentration

Fig. 2(a) indicates that extraction decreases with increasing of red Bemacid concentration. By working in a basic medium, a removal yield of 88% is obtained for a concentration of 10 ppm, when the latter increases to 100 ppm, the percentage of recovery decreases to 82%. It can be assumed that the CMC of the nonionic surfactant increases in the presence of dye. It also implies that the number of micelles decreases with the concentration of the dye. Declining the extraction efficiency with increasing concentration of the feed dye is due to the increase of non-solubilized dye molecules in the diluted phase [2].

3.5. Effect of Triton X-100

The extraction variation as a function of mass percentages in Triton X-100 was followed in the range of 2%–10%, as shown in Fig. 2(b). Respectively, at 2% and 10% of the Triton X-100, yields extraction of 64% and 83% were obtained. For small percentages of the nonionic surfactant, recovery by extraction of the complex is likely due to the inadequacy of the assemblies to trap the hydrophobic complex quantitatively [27,36]. The extraction percentages increase progressively with the percentage of Triton X-100, this may be due to the increasing in the viscosity of the coacervate phase [34] containing “Triton X-100 + IL”. Triton X-100 has a viscosity of 27 Cp at 25°C, which of the mixture “Triton X-100 2% + IL 100 ppm” is 390 Cp. More Triton X-100 is added to the IL and the higher the viscosity increases. The increase in the viscosity may be due to the decreased water phase volume [37] and increased surfactant phase volume in coacervate phase at higher Triton X-100 concentrations. The concentration of micelles in the solution varies proportionally with the concentration of the surfactant, the higher the latter, the

greater the solubilization of the dyes in the coacervate phase will be. As a result, extraction efficiency increases [38–41].

3.6. Extraction mechanism

The ionic liquid demonstrates a multiple hydrogen bonding interaction with TX-100. Due to the interactions between the hydrogen bonds, solvation of the surfactant around the Triton X-100 chain occurs, which must be the beginning of the solvophilic character of the Triton X-100 chain in the “BMIM⁺, NTf₂⁻” solution (See Fig. 6). The strength of a hydrogen bonding interaction decreases with increasing temperature. Thus, the desolvation of the Triton X-100 chain would occur at a high temperature, which would lead to reduced solubility of the surfactant molecules and thus induce phase separation. Therefore, the addition of IL increases the phase separation, increasing the concentration of micelles in the coacervate phase, leading to the solubilization of more Bemacid red.

3.7. Effect of Ni²⁺ on the extraction of Bemacid red textile dye

According to Figs. 2(c) and (d), the presence of Ni²⁺ enhances the extraction of dye, keeping the same effect of the four factors pH, TX-100, Na₂SO₄ and dye concentration. The minimum yield is 96% in the presence of Ni²⁺. In the same conditions, in absence of Ni²⁺ (dye alone) its value is only 83%. The presence of nickel yields the yield per unit (100%) under the two effects, the pH and that of the concentration of the dye. In the effect study of TX-100 and Na₂SO₄, the yield improves from 60% to 98% in the absence of Ni²⁺. In its presence, it goes from 94% to 100%. The study of the mixture “Bemacid red + Ni²⁺” shows that the extraction selectivity was

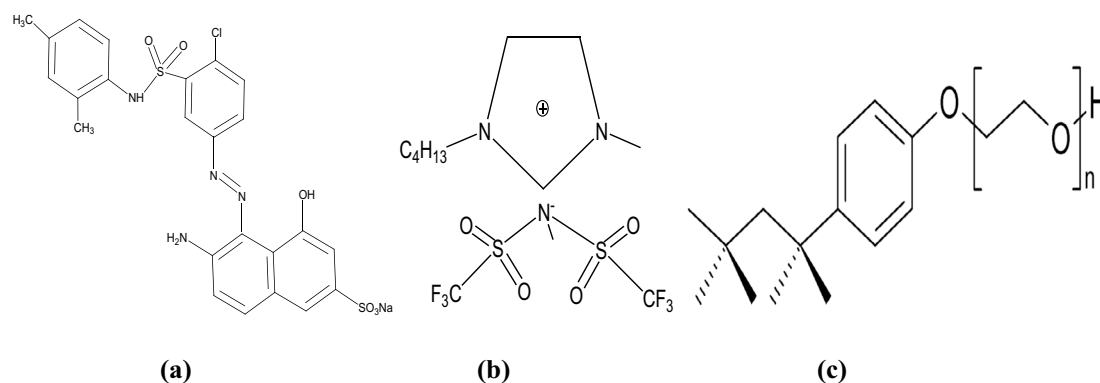


Fig. 5. Molecular structures of (a) red Bemacid dye, (b) ionic liquid BMIM⁺, NTf₂⁻ and (c) Triton X-100.

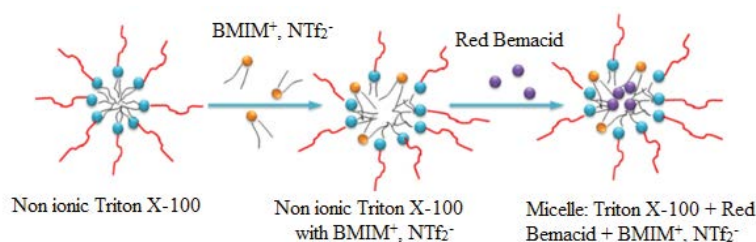


Fig. 6. Mechanism of extraction of Bemacid red.

quantitative for the dye (100%) and 0% for Ni²⁺ in the field studied. In Pearson's classification [42] Na⁺ is a hard acid, red Bemacid is a soft base and Ni²⁺ is a soft acid. As a result, Ni²⁺ cannot be exchanged with Na⁺ linked to the red Bemacid ligand (Fig. 5). A reaction carried out between red Bemacid and Ni²⁺ did not allow under reflux to form nickel complex (red Bemacid-Ni). In the aqueous mixture containing the red Bemacid, the nickel remains free after analysis.

4. Conclusion

Cloud point extraction can be successfully used to extract and separate the azo dye named red Bemacid alone and in the presence of Nickel (II) using Triton X-100 as a non-ionic surfactant. The effects of pH (4.0–8.0), percentages of Triton X-100 (2%–10%w), Na₂SO₄ (8%–10%w), initial dye concentration (10–100 ppm) and IL concentration (100 ppm) on extraction efficiency were studied in detail. Without addition of nickel, the maximum pH is used, Triton X100 (% w) and Na₂SO₄ (w %), and minima of dye (100 ppm). With the addition of nickel, at lower pH is used, Triton X-100 (% w), Na₂SO₄ (w %), and minimum concentration of dye (100 ppm). pH is a critical parameter and can be observed that the extraction efficiency increases with the pH, the percentage of Triton X-100 and Na₂SO₄ but decreases with the initial concentration of red Bemacid. Responses showed elimination of red Bemacid alone with an efficiency of 96%. The study of the mixture "red Bemacid + Ni²⁺" shows that the extraction selectivity was quantitative for the red Bemacid (100%) and 0% for Ni²⁺ in the field studied.

Cloud point extraction is a promising method for separating compounds in a complex matrix.

Conflict of interest

The authors confirm that this article content has no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors would like to gratefully acknowledge the ATRST-Algeria for their financial support.

References

- [1] N. El Messaoudi, M. El Khomri, A. Dbik, S. Bentahar, A. Lacherai, Selective and competitive removal of dyes from binary and ternary systems in aqueous solutions by pretreated jujube shell (*Zizyphus lotus*), *J. Dispersion Sci. Technol.*, 38 (2017) 1168–1174.
- [2] D.R. Bhatt, K.C. Maheria, J.K. Parikh, Determination of thermodynamics and design parameters for ionic liquid-induced cloud point extraction of Coralene red dye, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13 (2016) 589–598.
- [3] K. Vasanth Kumar, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water algae, *Dyes Pigment.*, 69 (2006) 102–107.
- [4] Y. Sürme, A. Taner Bisgina, M. Urçan M, I. Narin, Comparison of preconcentration and determination methods of a textile dye by spectrophotometry: cloud point extraction and solid-phase extraction, *Desal. Wat. Treat.*, 57 (2016) 14965–14972.
- [5] S.P. Buthelezi, A.O. Olaniran, B. Pillay, Textile dye removal from wastewater effluents using biofloculants produced by indigenous bacterial isolates, *Molecules*, 17 (2012) 14260–14274.
- [6] A.K.M.H. Megat, W.S.W. Ngah, S.H. Zolkafly, L.C. Teong, Z.A.B. Majid, Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasyphylla sawdust: kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis, *J. Environ. Sci.*, 24 (2012) 261–268.
- [7] B. Haddou, N. Guitri, A. Debbab, C. Gourdon, Z. Derriche, Cloud point extraction of Orange II and Orange G using neutral and mixed micelles: comparative approach using experimental design, *Sep. Sci. Technol.*, 46 (2011) 734–743.
- [8] M.H. Youcef, T. Benabdallah, H. Reffas, Cloud point extraction studies on recovery of nickel(II) from highly saline sulfate medium using salicylideneaniline mono-Schiff base chelating extractant, *Sep. Purif. Technol.*, 149 (2015) 146–155.
- [9] C. Zeng, X. Xu, N. Zhou, Y. Lin, Synergistic enhancement effect of room temperature ionic liquids for cloud point extraction combined with UV-vis spectrophotometric determination nickel in environmental samples, *Spectrochim. Acta, Part A*, 94 (2012) 48–52.
- [10] S. Naït-Tahar, M.A. Didi, Cloud Point Extraction of Uranyl ions using TX-100 with N-butyl N'-triethoxy methyl imidazolium/D2EHPA-H ionic liquid in acetate media, *Curr. Phys. Chem.*, 7 (2017) 57–62.
- [11] N. Dharaiya, A. Parmar, P. Bahadur, An efficient cloud point extraction method for the separation of congo red using Triton X-100 in the presence additives, *Indian J. Chem., Sect A*, 54A (2015) 627–637.
- [12] M.A. Didi, B. Medjahed, W. Benaouda, Adsorption by liquid-liquid extraction of Hg(II) from aqueous solutions using the 2-butyl-imidazolium di-(2-ethylhexyl) phosphate as ionic liquid, *Amer. J. Anal. Chem.*, 4 (2013) 40–47.
- [13] D. Villemin, M.A. Didi, Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium, *Orient. J. Chem.*, 29 (2013) 1267–1284.
- [14] M.A. Didi, B. Guezzen, Highly efficient extraction of cadmium(ii) in nitrate medium by quaternary ammoniums, *Am. J. Anal. Chem.*, 6 (2015) 898–910.
- [15] B. Makhoukhi, M. Djab, M.A. Didi, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 1384–1392.
- [16] B. Makhoukhi, D. Villemin, M.A. Didi, Synthesis of bisimidazolium-ionic liquids: characterization, thermal stability and application for bentonite intercalation, *J. Taibah Univ. Sci.*, 10 (2016) 168–180.
- [17] M.A. Didi, O. Abderrahim, -1-methylimidazolium di(2-ethylhexyl) phosphate as ionic liquid in dysprosium extraction from nitrate medium, *J. Ultra Chem.*, 12 (2016) 19–28.
- [18] B. Guezzen, M.A. Didi, Removal and analysis of mercury (II) from aqueous solution by ionic liquids, *J. Anal. Bioanal. Tech.*, 7 (2016) 317.
- [19] L. Andronic, A. Duta, Photodegradation processes in two-dyes systems – Simultaneous analysis by first-order spectra derivative method, *Chem. Eng. J.*, 198–199 (2012) 468–475.
- [20] O. Belyouci, M.A. Didi, Sorption and separation study of praseodymium and cadmium by magnetic bentonite. Factorial design optimization, *Desal. Wat. Treat.*, 68 (2017) 199–210.
- [21] A. Selwent, J. Łuczak, Micellar aggregation of Triton X-100 surfactant in imidazolium ionic liquids, *J. Mol. Liq.*, 221 (2016) 557–566.
- [22] T. Khushbu, P. Vijay, R. Debes, P. Haridas, V.K. Aswal, P. Bahadur, Interaction of imidazolium based ionic liquids with Triton X-100 micelles: investigating the role of counter ion and chain length, *RSC Adv.*, 6 (2016) 36314–36326.
- [23] K. Kodama, R. Tsuda, Structural effects of polyethers and ionic liquids in their binary mixtures on lower critical solution temperature liquid-liquid phase separation, *Polym. J.*, 43 (2011) 242–248.
- [24] S. Zhang, Y. Gao, B. Dong, L. Zheng, Interaction between the added long-chain ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and Triton X-100 in aqueous solutions, *Colloids Surf., A*, 372 (2010) 182–189.
- [25] S. Taoxiang, S. Gao, Q. Chen, X. Shen, Investigation on the interactions between hydrophobic anions of ionic liquids and Triton X-114 micelles in aqueous solutions, *Colloids Surf., A*, 456 (2014) 18–25.

- [26] M.S. Noorashikin, A.B.N. Nadiah, I. Nuraina, A.A.S. Aisyah, M.R.S. Zulaika, Determination of phenol in water samples using cloud point extraction and UV spectrophotometry, *Desal. Wat. Treat.*, 57 (2016) 15486–15494.
- [27] R. Heydari, M. Hosseini, S. Zarabi, A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection, *Spectrochim. Acta, Part A*, 150 (2015) 785–791.
- [28] D. Duraimurugan, L. Mathuri, J. Indulekha, R. Anantharaj, A. Arunagiri, Performance evaluation of Tergitol NP-7 and Triton X-114 for the removal of crystal violet using cloud-point extraction, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 30 (2016) 189–198.
- [29] B.A. Fil, M. Korkmaz, C. Özmetin, Application of nonlinear regression analysis for methyl violet (MV) dye adsorption from solutions onto illite clay, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 37 (2016) 991–1001.
- [30] W.I. Mortada, M.M. Hassaniien, A.F. Donia, A.A. Shokeir, Application of cloud point extraction for cadmium in biological samples of occupationally exposed workers: relation between cadmium exposure and renal lesion, *Biol. Trace Elem. Res.*, 168 (2015) 303–310.
- [31] B. Haddou, Z. Boubberka, Z. Derriche, A. Taibi, H. Bouabdesselam, Separation of neutral red and methylene blue from wastewater using two aqueous phase extraction methods, *J. Sep. Sci. Technol.*, 42 (2007) 2677–2691.
- [32] Z. Talbi, B. Haddou, H. Ghouas, M. Kameche, Z. Derriche, C. Gourdon, Cationic dye removal from aqueous solutions using ionic liquid and nonionic surfactant-ionic liquid systems: a comparative study based upon experimental design, *Chem. Eng. Commun.*, 201 (2014) 41–52.
- [33] A. Goswami, J. Nath, M.K. Purkait, Cloud point extraction of nitrobenzene using TX-100, *J. Sep. Sci. Technol.*, 46 (2011) 744–753.
- [34] R. Semmoud, M.A. Didi, Removal Azo Dyes Bemacid with Non-Ionic Surfactant Using Cloud Point Extraction, Hammamet (Tunisie) International Water Forum Conference (IWFC), 19–21 March 2018.
- [35] F. Hofmeister, Zur Lehre von der Wirkung der Salze, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie* (Leipzig), 24 (1888) 247–260; Translated in W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham, 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 9 (2004) 19–37.
- [36] R. Mousavi, F. Nekouei, Cloud point extraction of toxic reactive Black 5 dye from water samples using Triton X-100 as nonionic surfactant, *E-J. Chem.*, 8 (2011) 1606–1613.
- [37] M.K. Purkait, G.S. Das, S. De, Determination of design parameters for the cloud point extraction of Congo red and eosin dyes using TX-100, *Sep. Purif. Technol.*, 51 (2006) 137–142.
- [38] Z.A. Khammas, A. Jawad, I.R. Ali, A new approach for extraction and determination of manganese in environmental samples using cloud point extraction coupled with spectrophotometry, *Chem. Sci. Trans.*, 3 (2014) 255–267.
- [39] Y. Gunduz, O.A. Urucu, E.K. Yetimoglu, H. Filik, Cloud point extraction for the determination of trace copper(II) in environmental samples using a new synthesized reagent and flame atomic absorption spectrometry, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, 32 (2013) 69–78.
- [40] R. Gürkan, O. Yılmaz, Cloud point extraction of trace cyanide from environmental waters for indirect flame atomic absorption spectrometric determination, *Toxicol. Environ. Chem.*, 95 (2013) 1455–1469.
- [41] C. Sun, Y. Xie, Q. Tian, H. Liu, Cloud point extraction of glycyrrhizic acid from licorice root, *Sep. Sci. Technol.*, 42 (2007) 3259–3270.
- [42] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 581–586.