



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID –
TLEMCEM**



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. DJEBBARI Nouredine

Sur le thème

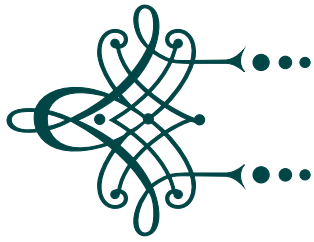
**EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DE POLLUANTS
ORGANIQUE-INORGANIQUE PAR DES LIQUIDES IONIQUES :
ÉTUDES COMPARATIVES**

**Soutenue publiquement le 19 /10/ 2024 à Tlemcen devant un jury
composé de :**

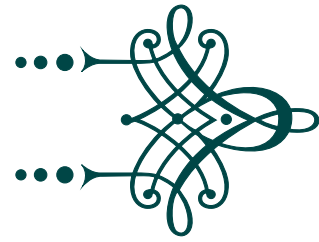
M. BELKHOUCHE Nasr-eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M. BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	Univ. USTO-MB d'Oran	Examineur
M. MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M. BAHMANI Abdellah	Professeur	Univ. USTO-MB d'Oran	Examineur
M ^{me} . AMARA-REKKAB Afaf	MCA	ESSA- Tlemcen	Directrice de thèse

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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicace



À la mémoire de mon défunt père, El Hadj Benameur,

*Tu as été la source de sagesse, de courage et d'amour
inconditionnel dans ma vie.*

À ma mère, pilier de force et de dévouement,

À mes frères et sœurs, ma famille unie,

À ma femme, complice et soutien constant,

À mon cher fils Abd Arahman,

Et à tous ceux que j'aime,

*Cette thèse est le fruit de vos encouragements, sacrifices et
amours.*

Merci d'avoir enrichi ce parcours de vos présences précieuses.

Djebbari Poureddine



Remerciements

Au nom d'Allah, le Tout-Puissant et Miséricordieux, Louange à Allah, Seigneur de l'univers, le Clément, le Miséricordieux, qui a guidé mes pas tout au long de cette aventure intellectuelle.

À la mémoire de notre regretté Directeur de laboratoire, M. Didi Mohamed Amine, Ton départ a laissé un vide immense dans nos cœurs. Tes conseils sages, ton dévouement sans limites et ta gentillesse resteront à jamais gravés dans nos souvenirs. Pour moi, tu as été plus qu'un Directeur de thèse, un père, un grand frère...

Qu'Allah tout-puissant accorde à ton âme, sa sainte miséricorde et t'accueille en son vaste paradis. Ta présence inspirante manquera à chacun d'entre nous.

Ton héritage continuera de vivre à travers les personnes que tu as touchées de ta lumière.

Cette thèse a pris forme au sein du prestigieux Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. À l'issue de ces années de recherche passionnée, je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à ceux qui ont contribué de manière significative à cette aventure intellectuelle :

Tout d'abord, mes respects vont à M^{me} AMARA-REKKAB Afaf, Maître de conférences à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, qui a gracieusement accepté de diriger cette thèse. Sa présence inspirante, son soutien inébranlable et sa patience ont été des atouts précieux. Les qualités humaines et scientifiques de Mme AMARA-REKKAB ont été une source constante d'encouragement, et je suis profondément reconnaissant pour son dévouement inlassable à l'excellence académique.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers M. BELKHOUCHE Nasr-eddine professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, qui a accepté de présider le jury avec générosité et bienveillance.

Mes remerciements s'étendent à M. BENDRAOUA Abdelaziz et M. BAHMANI Abdellah, professeurs à l'Université USTO d'Oran, ainsi qu'à M. MAKHOUKHI Benamar professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Leur engagement à évaluer cette thèse et leur présence distinguée au sein du jury sont des marques de reconnaissance que j'apprécie profondément.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Monsieur Oukebdane Khalil qui a joué un rôle crucial en nous prodiguant ses conseils éclairés tout au long de la réalisation de cette thèse de Doctorat.

C'est aussi l'occasion de remercier chaleureusement toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu le privilège de collaborer, en particulier les membres dévoués du LTSP, dont Mlle Wafaa Benaouda et Mlle Samira Bendjilali.

Ma reconnaissance va également à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse. Leur soutien et leur collaboration ont été des éléments cruciaux dans cette quête de connaissance et d'excellence académique.

Table des matières

Dédicace	1
Remerciements	1
Liste d'abréviations	iv
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
1 Généralités sur les tensioactifs	3
1.1 Introduction	3
1.2 Classification des tensioactifs	4
1.2.1 Anioniques	4
1.2.2 Cationiques	5
1.2.3 Zwitterioniques (Amphotères)	5
1.2.4 Non ioniques	5
1.3 Les propriétés des tensioactifs	6
1.3.1 Adsorption aux interfaces	6
1.3.2 Autoagrégation ou micellisation	7
1.3.3 Concentration Micellaire Critique (CMC)	8
1.3.4 Balance hydrophile lipophile (HLB)	9
1.4 La température de Krafft (K_T)	10
1.5 Point de trouble	10
1.6 Triton X-100	11
1.7 Tween 40	13
2 Extraction par point de trouble	14
2.1 Introduction	14
2.2 Avantages de l'extraction par point de trouble	14
2.3 Principe d'extraction par point de trouble	15
2.4 Paramètres influençant l'extraction par point de trouble	16

2.4.1	Effet de la structure du tensioactif sur le point de trouble	16
2.4.2	Effet des tensioactifs sur le point de trouble	17
2.4.3	Effet des électrolytes sur le point de trouble	17
2.4.4	Effet des solutés organiques sur le point de trouble	17
2.5	Grandeurs d'extraction par point de trouble	18
2.5.1	Pourcentage d'extraction (rendement)	18
2.5.2	Fraction volumique de coacervat	18
2.5.3	Le coefficient de partage $K_{(c/d)}$	18
2.5.4	Facteur de concentration F_c	19
3	Généralités sur les liquides ioniques	20
3.1	Introduction	20
3.2	Définition des liquides ioniques	20
3.3	Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	24
3.3.1	Point de fusion et stabilité thermique	24
3.3.2	Densité et Viscosité	24
3.3.3	Solubilité dans l'eau	25
3.3.4	Liquides ioniques et extraction	25
4	Modélisation par les plans d'expériences	27
4.1	Introduction	27
4.2	Concepts fondamentaux des plans d'expériences	27
4.2.1	Les réponses	27
4.2.2	Les facteurs	28
4.2.3	Domaine d'un facteur	28
4.2.4	L'espace expérimental	28
4.2.5	Domaine d'étude	29
4.2.6	Surface de réponse	29
4.3	Notion de modélisation mathématique	30
4.4	Méthodologie des surfaces de réponse	31
4.4.1	Les plans de Box-Behnken	31
4.4.2	Les plans de Doehlert	32
4.5	Calcul et raffinement du modèle	33
4.5.1	Analyse de la variance ANOVA	33
4.5.2	Courbes d'iso-réponses et surfaces de réponses	33
5	Partie expérimentale	35
5.1	Introduction	35
5.2	Réactifs et appareillages utilisés	35
5.3	Préparation des solutions	37
5.4	Etude du point de trouble	39

5.5	Extraction de l'ion inorganique uranyle UO_2^{2+} par la technique du point de trouble	40
5.6	Extraction par point de trouble du colorant organique bleu de bromophénol (BBP)	43
5.7	Détermination des conditions optimales de l'extraction	44
5.8	Modélisation par le plan de Taguchi de bleu de bromophénol	45
5.9	Extraction par point de trouble du colorant bleu de bézathrène (BB)	46
5.10	Détermination des conditions optimales de l'extraction	47
5.11	Modélisation par le plan de Box-Benhken de bleu de Bézathrène (BB)	48
6	Partie résultats et discussions	49
6.1	Introduction	49
6.2	Etude de la predominance d'ion métallique l'uranyle	49
6.3	Dosage de l'ion Uranyle UO_2^{2+}	50
6.4	Etude du point de trouble sous chauffage classique	51
6.4.1	Effet de la quantité du tensioactif non ionique	51
6.4.2	Effet de la force ionique	53
6.5	Méthodologie des plans d'expériences	54
6.5.1	Matrice d'expériences / plan d'expérimentation	56
6.5.2	Interprétation des résultats	56
6.5.3	Test de Student et analyse de la variance	58
6.5.4	Interprétation des interactions	59
6.5.5	Réponses de surface	61
6.6	Extraction du bleu de bromophénol par point de trouble	63
6.6.1	Effet de la concentration de l'extractant Aliquat 336	64
6.6.2	Effet de la force ionique	64
6.6.3	Effet du sel Na_2SO_4	65
6.6.4	Détermination du point de charge nulle (PZC ou PCN)	66
6.6.5	Effet de pH	66
6.6.6	Effet de la concentration de BBP	69
6.6.7	Effet de temps	70
6.7	Modélisation de l'extraction du Bleu de Bromophénol à l'aide des plans de Taguchi	70
6.7.1	Le rapport signal/bruit (S/B)	71
6.7.2	Tableaux des réponses pour les rapports signal/bruit et les moyennes	72
6.7.3	Analyse des effets moyens des niveaux des facteurs	73
6.7.4	Diagramme d'interaction	75
6.7.5	Analyse statistique	76
6.7.6	Analyse d'ANOVA	78
6.7.7	Courbe de contour du rendement d'extraction	79
6.8	Extraction du Bleu de bézathrène par point de trouble	82

6.8.1	Effet du volume de l'extractant Aliquat 336 (0,3 M)	82
6.8.2	Effet du Nitrate de potassium (KNO_3)	83
6.8.3	Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de BB	83
6.8.4	Effet de la concentration de BB	84
6.8.5	Effet de la concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100)	85
6.8.6	Effet du temps d'extraction	86
6.9	La modélisation de l'extraction de Bleu de bézathrène par les plans de Box-Benhken	86
6.9.1	Analyse de surface de réponse et conditions de processus optimales	92
6.9.2	Optimisation des réponses	98
6.10	Modélisation par l'intelligence artificielle (Artificial neural networks (ANN))	98
	Conclusion générale	104
	Bibliographie	109

Liste d'abréviations

ANN	Les Réseaux Neuronaux (Artificial Neural Networks)
ANOVA	Analyse de la Variance (Analysis of Variance)
BB	Bleu de Bézathrène
BBD	Plan de Box-Behnken (Box-Behnken Design)
BBP	Bleu de Bromophénol
BMIMMeSO ₄	1-butyl-3-methylimidazolium-methyl sulfate
CMC	La Concentration Micellaire Critique (Critical Micelle Concentration)
CPE	Extraction par point de trouble (Cloud Point Extraction)
CPT	Point de Trouble (Cloud Point Temperature)
CV	Coefficient de Variation
D2EHPA	Acide Di-(2-éthylHexyl Phosphorique (Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid)
MAE	L'erreur absolue moyenne (Mean Absolute Error)
MSE	L'erreur quadratique moyenne (Mean Squared Error)
RMSE	La racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (Root Mean Squared Error)
AAD	L'écart moyen absolu (Average Absolute Deviation)
PMR	Phase micellaire riche (Rich Micellar Phase)
PMD	Phase micellaire diluée (Dilute Micellar Phase)
\bar{E}	Rendement d'extraction moyen de BBP
HLB	La Balance Hydrophile-Lipophile
LI	Liquide Ionique
% m/m, % p/p	Pourcentage en masse, Pourcentage en poids
MS	La moyenne des carrés (Mean Squares)
N	Nombre de répétitions de chaque expérience
P	pH
PCN	Point de Charge Nulle
ppm	Partie par million (mg/L)
S	Sel (Na ₂ SO ₄)
SSE	L'Erreur de la somme des carrés (Sum of Squares Error)
SSF	La Somme des carrés du facteur (Sum of Squares for Factor)
SST	La Somme totale des carrés (Total Sum of Squares)
Std. Dev.	Déviation Standard
T	Triton X-100
TA	Tensioactif
VER	La Variance de l'Erreur
X_1, X_2, \dots, X_n	Les Facteurs
Y	La Réponse mesurée : Rendement de l'extraction

Liste des figures

1.1	Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.	3
1.2	Différentes classes des tensioactifs.	4
1.3	Exemple de tensioactif anionique : Dodécylsulfate de sodium.	4
1.4	Exemples de tensioactifs cationiques : Le HTAB et Le HPCL.	5
1.5	Exemples de tensioactif zwitterionique : La carboxybétaïne.	5
1.6	Adsorption des molécules de tensioactifs à l'interface air/eau.	7
1.7	Types de micelles.	8
1.8	Représentation schématique de diverses structures formées par les agents tensioactifs en solution aqueuse : A- micelle cylindrique, B- micelle directe, C- micelle bicouche, D- micelle vésicule, E- micelle inverse.	8
1.9	Evolution du comportement de tensioactifs en solution.	9
1.10	Diagramme de phase du tétradécylhexaoxyéthylèneglycol dans l'eau.	11
1.11	Structure du polyéthylène glycol tert-octylphényl éther (Triton X-100).	12
1.12	Structure du polyoxyéthylène sorbitan monopalmitate (Tween 40).	13
2.1	Principe de l'extraction par point de trouble. (A) : solution du soluté; (B) : formation de complexes après ajout d'agent complexant; (C) : Piégeage des complexes à l'intérieur des micelles; (D) : séparation de phases suite à l'élévation de la température.	16
3.1	Structure chimique des principaux cations des liquides ioniques.	21
3.2	Différentes classes de liquides ioniques.	23
3.3	Principales applications des liquides ioniques.	26
4.1	Schématisme d'un dispositif expérimental.	28
4.2	Domaine de variation du "facteur", représentant l'ensemble des valeurs situées entre le niveau bas et le niveau haut.	28
4.3	Définition de l'espace expérimental. Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux.	29
4.4	Domaine d'étude. Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude.	29
4.5	Surface de réponse.	30
4.6	Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.	31

4.7	Plan de Doehlert pour l'étude de deux facteurs.	32
4.8	Extension d'un plan de Doehlert à deux facteurs. Trois points suffisent pour retrouver un nouveau plan de Doehlert.	33
4.9	(a) Courbe d'iso- réponse et (b) surfaces de réponses.	34
5.1	(a) Acide Chromotropique, (b) Acide 3o-aminophenylarzonique, (c) Structure de l'Arzénazo (III).	39
5.2	Procédure adaptée pour l'étude de l'extraction de l'uranyle.	41
5.3	Procédure générale d'extraction du BBP par point de trouble.	43
5.4	Bleu de Bézathrène.	46
5.5	Procédure générale d'extraction du BB par point de trouble.	46
6.1	Diagrammes de distribution de l'uranyle (0,4 mM) à l'aide du programme CHEAQS.	50
6.2	Courbe d'étalonnage du cation (UO_2^{2+}).	51
6.3	Effet du taux de Triton X-100 sur la température du point de trouble en solution aqueuse.	52
6.4	Effet du taux de Tween 40 sur la température du point de trouble en solution aqueuse.	52
6.5	Influence du tensioactif non ionique Triton X-100 / Tween 40 sur la température du point de trouble.	53
6.6	Effet du taux de différents sels sur la température du trouble Triton X-100 (8 %) et Tween 40 (2%).	54
6.7	Présentation graphique des coefficients d'extraction d'uranyle.	57
6.8	Présentation graphique des coefficients d'extraction d'uranyle par point de trouble après l'équation retenue.	59
6.9	Interaction factorielle entre le pH et concentration d'uranyle [UO_2^{2+}](X_1X_3).	60
6.10	Interaction factorielle entre la force ionique et la concentration d'uranyle [UO_2^{2+}](X_2X_3).	60
6.11	Les rendements actuels et prévus de l'extraction de l'uranium (VI).	61
6.12	Représentation 3D de l'extraction du rendement (%) de l'uranium (VI) à un pH fixe.	62
6.13	Représentation 3D du rendement d'extraction (%) de l'uranium (VI) à Na_2SO_4 fixe (p/p %).	62
6.14	Représentation 3D du rendement d'extraction (%) de l'uranium (VI) à une concentration fixe d' UO_2^{2+}	63
6.15	Evolution du rendement d'extraction en fonction des concentrations d'Aliquat 336.	64
6.16	L'effet de différents sels sur le rendement d'extraction de BBP.	65
6.17	Effet de la quantité de Na_2SO_4 ajoutée sur le rendement d'extraction de BBP.	65
6.18	Point de charge nulle.	66

6.19	Micelles mixtes.	67
6.20	Mécanisme d'extraction du colorant par les micelles mixtes.	68
6.21	Evolution du rendement d'extraction de BBP en fonction du pH.	69
6.22	Effet de la concentration de BBP.	69
6.23	Effet du temps.	70
6.24	Graphique des effets des facteurs principaux sur les réponses des rapports S/B sur le rendement d'extraction.	73
6.25	Graphique des effets des facteurs principaux sur les réponses de la moyenne sur le rendement d'extraction.	74
6.26	Diagramme des effets d'interactions des facteurs sur l'extraction du BBP.	75
6.27	Diagramme d'interaction des rapports S/B des facteurs sur l'extraction du BBP.	76
6.28	Pourcentages de contribution des paramètres d'extraction du BBP.	79
6.29	Courbes de niveau d'extraction du BBP.	81
6.30	Effet du volume de l'extractant Aliquat 336 (0,3M).	82
6.31	Effet de Nitrate de potassium (KNO_3).	83
6.32	Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de BB.	84
6.33	Effet de la concentration de BB.	84
6.34	Effet de la concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100).	85
6.35	Effet du temps d'extraction.	86
6.36	Les rendements actuels et prévus de l'extraction du BB par le plan Box- Behnken.	91
6.37	Surface de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_1 - X_2$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_1 - X_2$	93
6.38	Surfaces de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_1 - X_4$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_1 - X_4$	94
6.39	Surface de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_2 - X_3$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_2 - X_3$	95
6.40	Surface de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_2 - X_4$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_2 - X_4$	96
6.41	Surface de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_3 - X_4$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_3 - X_4$	97
6.42	Structure actuelle de l'ANN.	99
6.43	(a) Graphique de régression illustrant la corrélation entre les valeurs de sortie prédites et expérimentales; (b) La performance du modèle ANN.	102

6.44 Comparaison entre les valeurs prédites (BBD et ANN) et le rendement expérimental.	103
---	-----

Liste des tableaux

1.1	Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB.	10
1.2	Propriétés physicochimiques du Triton X-100 [15].	12
3.1	Exemple d'anions des liquides ioniques.	22
3.2	Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante.	25
4.1	Points d'extension du plan de Doehlert pour deux facteurs.	32
5.1	Les différentes caractéristiques représentées sur les étiquettes des produits utilisés.	36
5.2	Pourcentages en masse des mélanges de tensioactifs non ioniques utilisés.	40
5.3	Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondants au plan factoriel.	42
5.4	Différents niveaux des paramètres choisis par l'optimisation.	45
5.5	Matrice d'expérience donnée par le plan de Taguchi L_9	45
5.6	Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation de BB.	48
6.1	Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle.	55
6.2	Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranyle	56
6.3	Estimations des coefficients calculés.	57
6.4	Analyse de la variance.	58
6.5	Coefficients du modèle et leurs effets correspondants sur le rendement d'extraction de UO_2^{2+} (VI).	60
6.6	Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation.	71
6.7	Facteurs et signaux respectifs aux bruits dans la conception de Taguchi L_9 en fonction de la réponse moyenne.	71
6.8	Rapports $(S/B)_m$ et classement des paramètres pour l'extraction du BBP par point de trouble.	72
6.9	Réponses pour les moyennes et classement des paramètres pour l'extraction du BBP par point de trouble.	73
6.10	Condition optimale des paramètres pour l'extraction du BBP par point de trouble.	75
6.11	Analyse de la variance.	77

6.12	Analyse de variance pour l'élimination du BBP par point de trouble utilisant tout les facteurs contrôlables et non contrôlables.	78
6.13	Analyse de variance pour l'élimination du BBP par point de trouble utilisant les facteurs controlables.	78
6.14	Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation.	87
6.15	Matrice de Box-Behnken pour les expériences d'extraction du BB. Valeurs expérimentales et prédites par le modèle quadratique.	89
6.16	ANOVA pour modèle quadratique de surface de réponse.	90
6.17	Optimisation des réponses.	98
6.18	La modélisation par ANN.	101
6.19	Comparaison des valeurs MAE, MSE, AAD, et RMSE observées pour les deux modèles BBD et ANN.	104

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau, ressource vitale pour la survie de toutes formes de vie sur Terre, recouvre environ 70 % de la surface de notre planète. Cependant, il convient de noter que seulement une infime fraction, soit environ 0,03 %, de cette vaste quantité d'eau est de l'eau douce, principalement concentrée dans les réservoirs d'eau de surface tels que les rivières, les lacs et les étangs. Le secteur de la gestion de l'eau est confronté à une série de défis majeurs, notamment la diminution quantitative et la détérioration qualitative des réserves d'eau, qui sont exacerbées par les perturbations climatiques en cours et l'augmentation des sources de pollution. Parallèlement, la croissance rapide de la population mondiale et l'industrialisation effrénée ont donné lieu à de graves problèmes environnementaux. Aujourd'hui, la pénurie d'eau est devenue une préoccupation majeure à l'échelle mondiale. L'eau propre est essentielle pour de nombreuses applications, notamment domestiques, agricoles, industrielles et énergétiques. Cette situation est particulièrement critique dans les pays en développement où la population continue de croître [1].

Au cours des dernières décennies, la pollution environnementale est devenue un problème mondial incontestable. Les eaux usées, porteuses d'une variété de polluants organiques et inorganiques, représentent un défi majeur. Les principales sources de pollution de l'eau incluent les colorants textiles, les métaux lourds, les pesticides, les micro-organismes, les hydrocarbures et d'autres substances toxiques, mettant en danger la vie aquatique et les organismes terrestres [2]. Leur déversement incontrôlé dans les écosystèmes naturels a des conséquences préjudiciables à la fois pour la préservation de l'environnement et la santé humaine. Dans ce contexte, il est impératif de mettre en place des processus de traitement appropriés.

Les polluants organiques et inorganiques revêtent une importance considérable dans le contexte de la pollution environnementale à l'échelle mondiale. Leur utilisation omniprésente dans divers secteurs industriels suscite des préoccupations majeures pour l'environnement et la santé humaine. Cette problématique revêt une acuité sans précédent, car les rejets incontrôlés de ces polluants ont des répercussions profondes, allant de la détérioration des écosystèmes naturels à des conséquences sanitaires néfastes.

Les experts, qu'ils soient chercheurs, ingénieurs, techniciens, ou acteurs impliqués, ont déjà pris des mesures considérables pour faire face à cette situation préoccupante. Ils ont engagé des efforts soutenus visant à développer des méthodes de dépollution innovantes et à concevoir des procédés industriels à faible impact environnemental.

Plusieurs techniques avancées ont été développées pour le traitement des eaux usées, notamment l'oxydation/ozonation, la coagulation/floculation, la séparation membranaire, la photo-dégradation, l'extraction par solvant, la séparation par échange d'ion, la séparation par membrane, l'adsorption, la précipitation, et les processus biologiques. Cependant, la plupart de ces méthodes conventionnelles présentent des limitations et des coûts élevés [3]–[5].

Les principes de la chimie verte sont de plus en plus appliqués en chimie analytique. Pour réduire l'impact des analyses chimiques sur l'environnement, deux approches sont privilégiées : réduire la quantité de produits chimiques, en particulier les solvants organiques dangereux, utilisés en général, ou les remplacer par des alternatives moins nocives [6].

L'extraction par point de trouble (*CPE : Cloud Point Extraction*) émerge comme une alternative prometteuse à l'extraction liquide-liquide en industrie. Elle sépare efficacement les polluants métalliques et organiques en utilisant la déshydratation des tensioactifs non ioniques lorsque la température de point de trouble (TPT) est dépassée [7].

Dans ce travail, en plus de l'introduction générale, notre travail de recherche est divisé en trois parties, à savoir : La première partie est consacrée aux rappels bibliographiques, couvrant les axes suivants :

- Généralités sur les tensioactifs;
- Extraction par point de trouble;
- Généralités sur les liquides ioniques;
- Modélisation par les plans d'expériences;

La deuxième partie est dédiée à la méthodologie expérimentale, incluant les produits, équipements, techniques, et expériences utilisées pour mener à bien cette étude.

Les résultats obtenus seront examinés et discutés en détail dans la troisième partie, en tenant compte des données analytiques et de la littérature pertinente liée à notre étude.

Dans un premier temps, nous avons analysé le point de trouble des tensioactifs non ioniques Triton X-100 et Tween 40 afin de déterminer les conditions optimales d'extraction à température ambiante. Ensuite, nous avons procédé à une extraction par point de trouble de l'ion inorganique uranyle, ainsi qu'à l'extraction de colorants organiques, notamment le bleu de bromophénol et le bleu de bézathrène. Enfin, une optimisation des conditions d'extraction a été réalisée en utilisant différents plans d'expériences pour améliorer l'efficacité des procédés.

Généralités sur les tensioactifs

1.1 Introduction

Le mot amphiphile introduit pour la première fois par *Hartley* fait référence à une grande classe de composés dont les molécules contiennent des fractions qui ont une affinité pour l'eau et des fractions qui ont une affinité pour l'huile. De nombreux composés biologiques, notamment les phospholipides, qui composent les parois des cellules vivantes, ainsi que de nombreux médicaments sont amphiphiles. Il en va de même pour les tensioactifs dits [8].

D'où la définition suivante : Un tensioactif, aussi connu comme un surfactant ou un agent de surface, est une molécule amphiphile constituée de deux parties de nature antagoniste : l'une hydrophile soluble dans l'eau, et l'autre insoluble dans l'eau, c'est la partie hydrophobe ou lipophile. La forme typique d'une molécule de tensioactif est un fragment hydrophobe non polaire; cela prend généralement la forme d'une chaîne hydrocarbonée de 8 à 18 atomes ou d'une chaîne fluorocarbonée qui est attachée à un groupement hydrophile qui peut être non ionique. La figure 1.1 donne un schéma illustratif d'un tensioactif [9, 11].

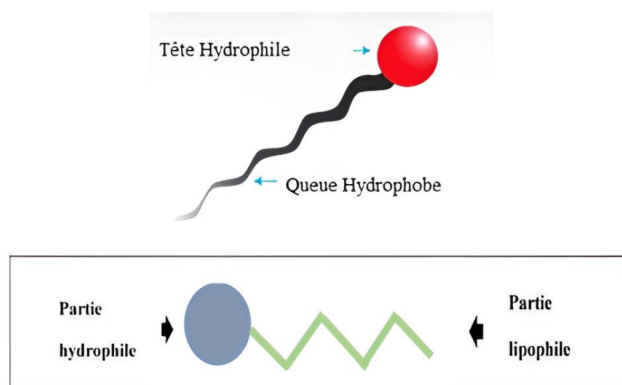


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

1.2 Classification des tensioactifs

Les agents tensioactifs sont classés en fonction du type de la partie hydrophile (tête polaire), qui régit leurs propriétés. On distingue quatre classes de tensioactifs (Fig 1.2). Tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les tensioactifs non ioniques [12, 15].

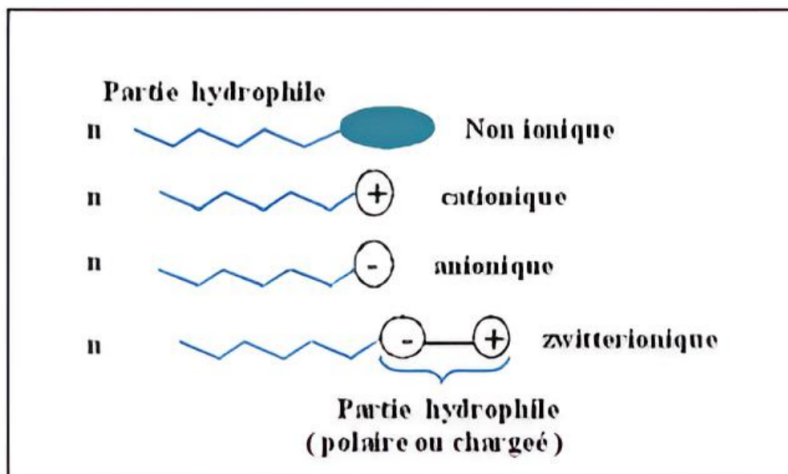


FIGURE 1.2 – Différentes classes des tensioactifs.

1.2.1 Anioniques

Les tensioactifs anioniques ont été historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous forme de savons. Ce sont les sels d'acides carboxyliques ($R - COO^-M^+$) qui résultent de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive, ...) ou d'origine animale (suif) [16].

Les tensioactifs anioniques se dissocient en milieu aqueux en donnant des ions chargés négativement : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement. La plus connue est le dodécyl sulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol (Fig 1.3).

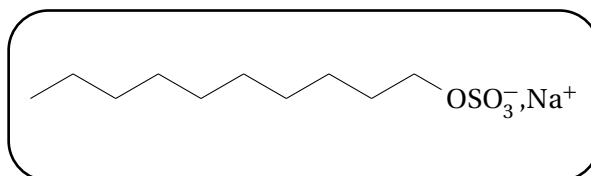


FIGURE 1.3 – Exemple de tensioactif anionique : Dodécylsulfate de sodium.

1.2.2 Cationiques

Ils ont une tête polaire chargée positivement et sont généralement des sels d'ammonium quaternaire, imidizoline ou alkyl pyridinium (Fig 1.4).

Ces tensioactifs sont les moins utilisés à l'échelle industrielle. 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 1.4 expose deux exemples de tensioactifs cationiques [17].

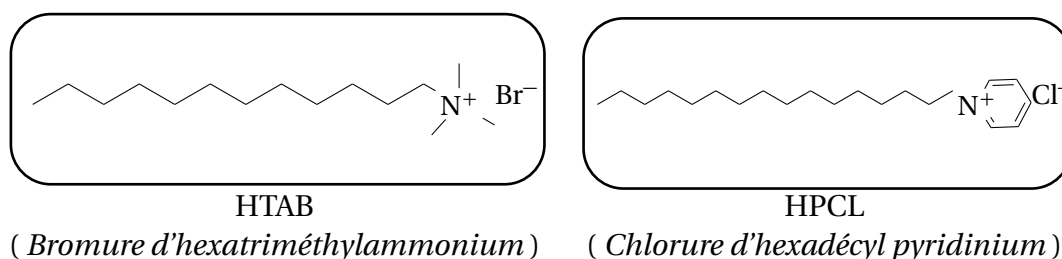


FIGURE 1.4 – Exemples de tensioactifs cationiques : Le HTAB et Le HPCL.

1.2.3 Zwitterioniques (Amphotères)

Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés (anionique à pH alcalin, cationique à pH acide) [17]. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent deux charges à la fois, et présentent fréquemment un minimum d'activité superficielle. La figure 1.5 représente un exemple de tensioactif amphotère.

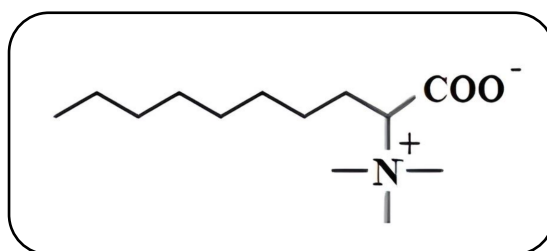


FIGURE 1.5 – Exemples de tensioactif zwitterionique : La carboxybétaïne.

1.2.4 Non ioniques

Ils sont extrêmement résistants aux changements de pH, sont solubles dans l'eau et les solvants organiques et sont principalement utilisés comme dispersants [11]. Ces tensioactifs ne s'ionisent pas en solution aqueuse, leur solubilité est due à la présence de groupements polaires [18].

L'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (*alcool, éther, ester, amide*) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène [14].

La solubilité des surfactants non ioniques diminue lorsqu'on augmente la température alors qu'ils forment à froid des solutions limpides. Ces tensioactifs sont caractérisés par une température critique appelée température de trouble à partir de laquelle leurs solutions aqueuses deviennent diphasique [19].

1.3 Les propriétés des tensioactifs

Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, qui déterminent leurs applications potentielles, dépendent de plusieurs grandeurs physiques [18].

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et de déterminer leurs domaines d'application sont les suivantes [17] :

L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.

L'auto-association en solution (micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro-émulsification.

1.3.1 Adsorption aux interfaces

Il a été vu que les tensioactifs sont des molécules amphiphiles comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile) (Fig1.6). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide – liquide, liquide – solide qu'aux interfaces liquide – gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs. Cette propriété est responsable de phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification [14].

L'absorption des tensioactifs aux interfaces réduit l'énergie libre superficielle des système liquide-liquide. Ces espèces jouent un rôle important et favorable dans plusieurs procédés d'extraction liquide-liquide : micelles inverses, membranes liquides, microémulsion et point de trouble [20].

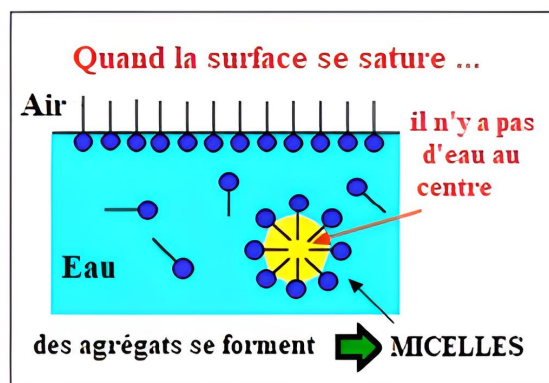


FIGURE 1.6 – Adsorption des molécules de tensioactifs à l’interface air/eau.

1.3.2 Autoagrégation ou micellisation

Le phénomène de micellisation résulte principalement d’un équilibre entre les forces de répulsion existant entre les têtes polaires et les forces d’attraction entre les parties apolaire [9]. La thermodynamique de la micellisation peut être expliquée à partir de deux théories : le modèle de séparation de phase ou celui d’action de masses. En principe, la production de micelles équivaut à un équilibre chimique ou à la formation d’une pseudo phase [17].

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s’absorbe préférentiellement à l’interface eau/air et à partir d’une certaine concentration l’interface devient saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s’auto-associent en solution sous forme d’agrégats appelés micelles [21]. Selon la polarité du solvant, on distingue deux types de micelles :

Dans un solvant polaire (telle l’eau), les micelles sont dites directes : les queues hydrophobes sont dirigées vers l’intérieur de la micelle tandis que les têtes hydrophiles sont orientées vers la phase aqueuse.

Dans un solvant apolaire (telle l’huile), les micelles sont dites inverses : les têtes hydrophiles constituent le cœur de la micelle et les queues hydrophobes sont en contact avec le solvant [18].

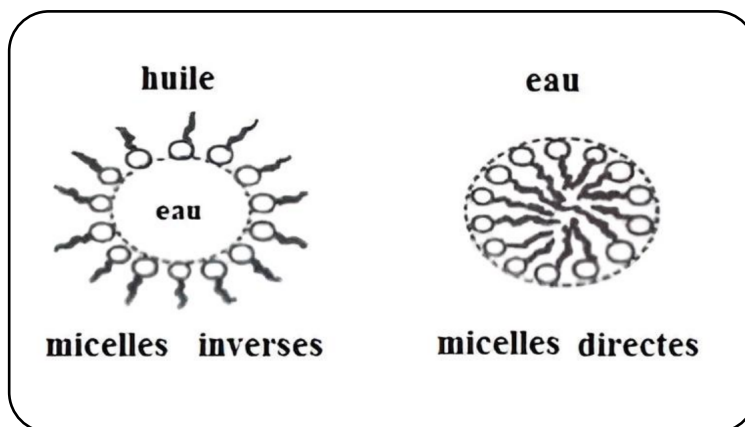


FIGURE 1.7 – Types de micelles.

Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,...) (figure 1.8) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophile et de la partie hydrophobe [14].

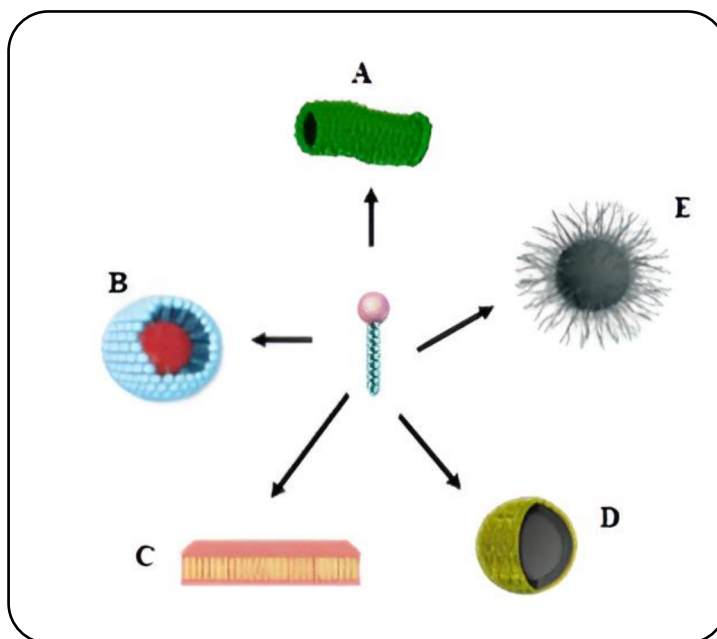


FIGURE 1.8 – Représentation schématique de diverses structures formées par les agents tensioactifs en solution aqueuse : A- micelle cylindrique, B- micelle directe, C- micelle bicouche, D- micelle vésicule, E- micelle inverse.

1.3.3 Concentration Micellaire Critique (CMC)

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto – associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique (CMC). C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution. La valeur de la concentration micellaire critique dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) [23].

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 surfactif. 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) [22].

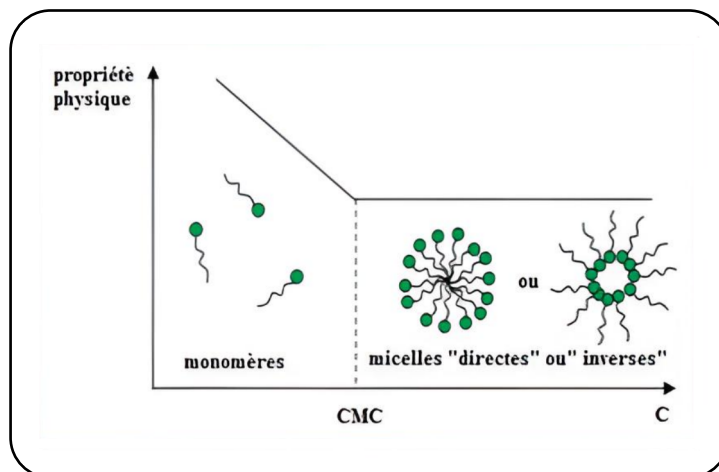


FIGURE 1.9 – Evolution du comportement de tensioactifs en solution.

1.3.4 Balance hydrophile lipophile (HLB)

La balance hydrophile lipophile (HLB) est une grandeur caractéristique d'un tensioactif qui renseigne sur les propriétés particulières aux interfaces et leur capacité d'auto-assemblage au-delà d'une certaine concentration et informe sur le domaine de leur application comme produit moussant, dispersant, émulsifiant [11]. Cette méthode est proposée par *Griffin en 1949*, qui permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la méthode de tensioactif, équilibre lié à la solubilité dans l'eau [18].

Un composé faiblement hydrophile a une HLB faible et inversement. L'échelle de sa valeur varie de 0 à 20; elle est d'autant plus élevée que le tensioactif est plus hydrophile. Ce nombre permet d'évaluer ainsi le domaine d'application du tensioactif considéré (Tableau 1.1).

TABLE 1.1 – Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB.

Propriété du tensioactif	Valeur de HLB	Solubilité
Antimoussant	1,5 – 3	
Emulsifiant eau dans huile	3 – 6	↑ Lipophile
Mouillant	7 – 9	
Emulsifiant huile dans eau	8 – 18	
Détergent	13 – 15	↓ Hydrophile
Peptisant-solubilisant	15 – 18	

Dans le cas des tensioactifs non ionique la HLB est donnée par la formule suivante (Equation 1.1) [24] :

$$HLB = \frac{\text{Masse moléculaire de la partie hydrophile}}{\text{Masse moléculaire totale}} \times 20 \quad (1.1)$$

1.4 La température de Krafft (K_T)

La plupart des tensioactifs sont pratiquement insolubles dans l'eau à une température voisine de 0 °C, la solubilité augmente généralement avec l'augmentation de la température. L'effet de la température et de la concentration sur la solubilité d'un tensioactif a été étudié par *KRAFFT et coll.* Ils montrent que pour la même concentration, si l'on est supérieur à une certaine température, spécifique à chaque molécule, la solubilité augmente considérablement. Cette augmentation de la solubilité est liée à la création de micelles, qui sont de petits agrégats de trente à cent monomères. La température à laquelle ces micelles commencent à se former est connue sous le nom de point de Krafft ou température de *Krafft* (T_K), et elle est associée à une concentration minimale, qui est la concentration micellaire critique (CMC) [21].

1.5 Point de trouble

Le phénomène de point de trouble est mis à profit dans l'extraction micellaire depuis les travaux pionniers de *Watanabe et coll* [22]. Les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés sont caractérisés par un point de trouble qui correspond au minimum de la courbe de démixtion, c'est à dire au-delà de ce point une solution aqueuse limpide se trouble et le tensioactif précipite. Lorsqu'on chauffe une solution micellaire renfermant ces tensioactifs, l'ajout d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant les liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et l'eau. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchainement 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, dont la concentration en tensioactif est généralement proche de la concentration micellaire critique (CMC) (Fig 1.10) [25]. L'équilibre établi est donc déterminé par le type et la quantité de tensioactif et de solubilisant, ainsi que par la température [22].

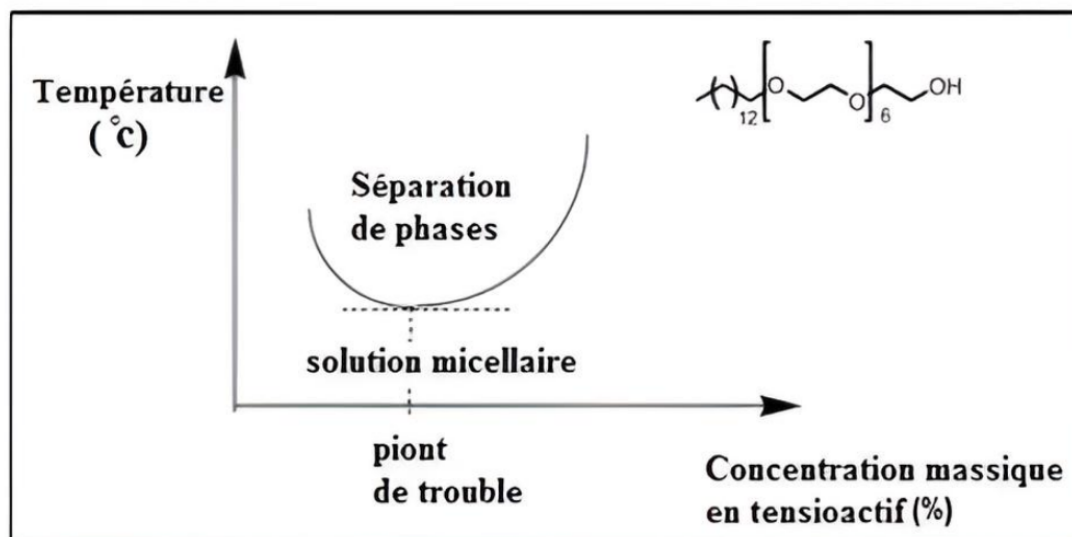


FIGURE 1.10 – Diagramme de phase du tétradécylhexaoxyéthylèneglycol dans l'eau.

En outre, il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a un impact significatif sur le point de trouble. Nous notons également que cette température est extrêmement sensible aux facteurs externes, tels que les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les forces de traction ionique [25].

La force motrice de la séparation de phase est la différence entre les masses volumiques des phases diluée et coacervat. La séparation de phase peut être inversée par refroidissement ; à des températures inférieures à la température de trouble, le mélange redevient homogène [25].

1.6 Triton X-100

Le Triton X-100 (octylphénoxy polyéthoxyéthanol) est un agent tensioactif non ionique biodégradable qui se présente sous forme de liquide visqueux. Sa structure chimique est présentée par la figure 1.11.

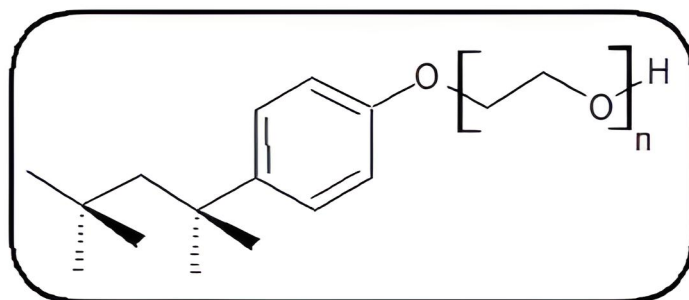


FIGURE 1.11 – Structure du polyéthylène glycol tert-octylphényl éther (Triton X-100).

Il se compose d'un groupe hydrophile d'oxyde d'éthylène et un autre lipophile d'octyl-phényl [10]. Il est utilisé comme émulsifiant, agent de mouillage et détergent [26]. Il dispose des propriétés physicochimiques mentionnées dans le tableau 1.2.

TABLE 1.2 – Propriétés physicochimiques du Triton X-100 [15].

Forme	Liquide visqueux
Couleur	Incolore à jaunâtre
Odeur	Faible
pH à 10 g/L H_2O (20 °C)	6 - 8
Point de fusion	Non disponible
Point de solidification	6 °C
Point d'ébullition	> 200 °C
Concentration Micellaire Critique	0,22 - 0,24
CMC (mmol/L)	
Point d'éclair	251 °C
Pression de vapeur (20 °C)	<0,01 hPa
Densité (20 °C)	1,07 g/cm^3
Densité de vapeur relative	> 1
HLB	13,5
Point de trouble (1% solution aqueuse)	64 - 65 °C
	Soluble dans :
Stabilité à 25 °C	Eau, benzène, toluène, xylène, trichloroéthylène, éthylène glycol, éthanol, éther diéthylique, isopropanol

1.7 Tween 40

Le deuxième surfactant non ionique utilisé dans cette présente thèse est le polyoxyéthylène sorbitan monopalmitate dont le nom commercial est le Tween 40. C'est un liquide visqueux jaune ou un gel avec une valeur de HLB de 15,6 et une concentration micellaire critique CMC égale à $2,7 \cdot 10^{-2}$ M à 25 °C. Soluble dans l'eau, l'éthanol, l'acétate d'éthyle et le toluène [27].

Le Tween 40 est utilisé dans une variété d'applications, notamment des émulsifiants, des mouillants, des moussants, des lubrifiants, des solvants, des antistatiques, des dispersants et des intermédiaires chimiques, les cosmétiques, la médecine, et l'industrie (Fig1.12).

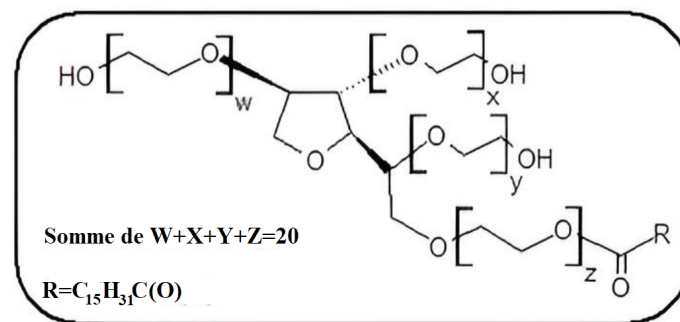


FIGURE 1.12 – Structure du polyoxyéthylène sorbitan monopalmitate (Tween 40).

Extraction par point de trouble

2.1 Introduction

Historiquement, la technique d'extraction par séparation de phase (ou point de trouble), rapportée pour la première fois en 1978 par *Watanabe et Tanaka* [28]. L'extraction par point de trouble, également connue sous le nom d'extraction par coacervat ou extraction à deux phases, est un processus d'extraction liquide-liquide basé sur la séparation des constituants d'un mélange aqueux par l'emploi d'agents tensioactifs de types non ioniques ou zwitterioniques.

Elle est utilisée dans le secteur d'hydrométallurgie, le nucléaire, le biomédical, la protection de l'environnement ,etc [22].

2.2 Avantages de l'extraction par point de trouble

L'utilisation de systèmes micellaires comme alternative à la séparation des polluants métalliques et organiques présente les avantages suivants :

- Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques, qui sont couramment utilisés dans l'extraction liquide-liquide. Ils ne sont ni volatils ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer l'extraction par point de trouble comme un processus de chimie verte [30].
- L'extraction peut se faire à de basses températures (1- 65 °C), il y a moins de risque de dégradation de l'échantillon. Donc certains tensioactifs permettent la séparation ou la préconcentration des molécules thermosensibles d'intérêt biologique ou environnemental [10, 22].
- Une technique peu coûteuse, puisqu'il nécessite qu'un système de chauffage, une centrifugeuse ainsi qu'une petite quantité d'agents complexant et de micelles.

- De plus, cette technique innovante présente une haute capacité de concentrer une grande quantité du métal à extraire dans un petit volume de surfactant (0,2 – 0,5 mL).
- C'est une technique simple, efficace et rapide parce qu'un analyte est extrait en une seule étape.
- Enfin, la technique d'extraction par point de trouble garantit une extraction dite bénigne, qui réduit le coût, l'énergie et le temps du processus et peut être utilisée pour extraire un large éventail de polluants organiques et inorganiques de diverses polarités [29].

2.3 Principe d'extraction par point de trouble

Le processus d'extraction par point de trouble est très simple et est illustré à la figure 2.1.

Premièrement, le tensioactif ou une solution de surfactant concentré est ajouté à la solution aqueuse contenant les analytes à extraire / préconcentré. Pour assurer la formation des agrégats micellaires la concentration finale de surfactant doit dépasser son CMC. Les analytes peuvent rester dans le domaine hydrophobe des micelles dans une phase riche en surfactant, étant ainsi extrait et préconcentré. Ensuite, les conditions sont modifiées en augmentant ou en abaissant la température et / ou en ajoutant du sel ou d'autres additifs pour obtenir la séparation de phases. Après démixage du système biphasique, soit par décantation de gravité ou centrifugation, les analytes sont préconcentrés dans un petit volume de phase riche en tensioactif. Selon la densité de la phase riche en surfactant, elle peut être soit en bas ou en haut. Les analytes préconcentrés dans la phase riche en surfactants sont si visqueux qu'ils ne peuvent pas être injectés directement dans l'instrument pour l'analyse; Ainsi, il doit être dilué avec un solvant aqueux ou organique [31]. Les étapes d'extraction peuvent être résumées dans les points suivants [22]:

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

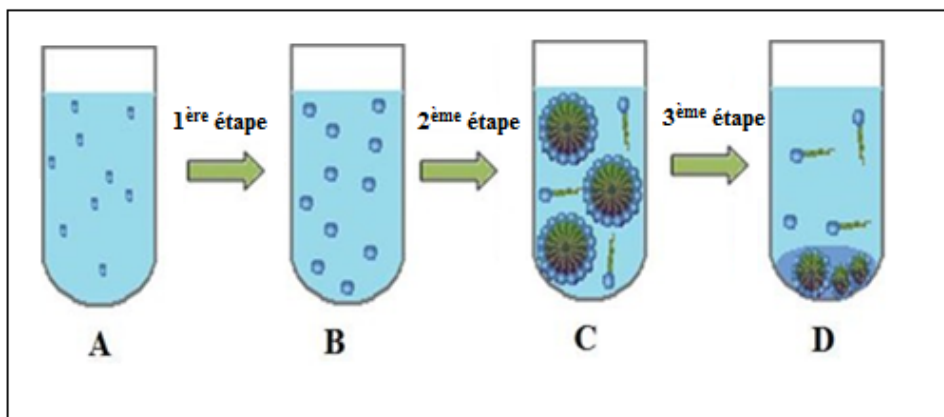


FIGURE 2.1 – Principe de l'extraction par point de trouble. (A) : solution du soluté; (B) : formation de complexes après ajout d'agent complexant; (C) : Piégeage des complexes à l'intérieur des micelles; (D) : séparation de phases suite à l'élévation de la température.

2.4 Paramètres influençant l'extraction par point de trouble

La température de trouble, qui est un facteur clé dans l'extraction par point de trouble, peut être influencée par différents éléments. Parmi ceux-ci, la structure des tensioactifs non ioniques utilisés, l'ajout de tensioactifs, de sels ou de molécules organiques sont des facteurs couramment observés.

2.4.1 Effet de la structure du tensioactif sur le point de trouble

Le nombre des groupes oxyde d'éthylène et la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif non ionique ont une influence importante sur la température de trouble [25]. La diminution de la solubilité causée par l'allongement de la chaîne hydrocarbonée d'un tensioactif augmente son hydrophobicité et entraîne une diminution du CMC. Par exemple, la CMC d'un surfactant ionique est approximativement divisée par deux lors de l'addition un groupe $-CH_2-$ à la chaîne. Pour certains tensioactifs non ioniques, l'addition d'un $-CH_2-$ peut diminuer la CMC d'un facteur 5, et se traduit par une diminution de la température de trouble [11]. L'augmentation du nombre de chaînons d'Oxyde d'Éthylène dans les alcools polyéthoxylés a tendance à augmenter la température de trouble en raison d'une augmentation de la solubilité du tensioactif dans l'eau par interaction de celui-ci avec les groupements oxydes d'éthylènes [25].

En général, plus le nombre de groupes oxydéthylène dans la tête polaire est élevée, plus la température du point de trouble du surfactant non ionique augmente. Plus le nombre de carbone dans la chaîne hydrophobe est élevé, plus la température de trouble baisse (cas des alcools gras éthoxylés) [32].

2.4.2 Effet des tensioactifs sur le point de trouble

Les solutions contenant un mélange de tensioactifs ioniques et non ioniques qui peuvent être utilisées dans une amélioration de la récupération du pétrole présente une solubilité améliorée, des points de trouble plus élevés et des températures de *krafft* plus faibles que les tensioactifs ioniques purs [17, 25].

L'ajout d'un tensioactif ionique à une solution micellaire de tensioactif non ionique a entraîné une augmentation progressive de la température de trouble. *Gu et Galera* ont découvert que l'ajout de 1,25mM de dodécylsulfate de sodium «SDS» ou de bromure de cetyltriméthylamonium «CTAB» à une solution 1% massique de Triton X-114 provoque une augmentation de température de 50 °C (de 25 °C à 75 °C), avec la présence d'interaction répulsive entre les micelles [18].

En général, il est possible d'élever le point de trouble d'un agent non ionique en ajoutant un autre tensioactif polyéthoxylé avec une température de trouble plus élevée [10].

2.4.3 Effet des électrolytes sur le point de trouble

L'ajout de sel à la solution peut influencer le processus d'extraction par point de trouble car il peut modifier la densité de la phase aqueuse pour la plupart des tensioactifs non ioniques et faciliter considérablement la séparation de phase [31]. Les électrolytes abaissent généralement le point de trouble de la plupart des agents tensioactifs, mais les concentrations nécessaires pour produire cet effet sont généralement élevées (supérieures à 0.01 M) [25].

La réduction du point de trouble du tensioactif nonionique en présence d'électrolytes peut être attribuée à un phénomène de relargage « *salting-out* » sur les divers groupes hydrophobes du tensioactif. L'électrolyte à affaiblir la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif en raison de la solvatation des ions. Le phénomène relargage est principalement causé par l'anion de l'électrolytique. Le cation a un impact mineur car il peut former des complexes avec les atomes d'oxygène des fonctions éther du tensioactif [33].

Les ions se classent dans l'ordre suivant leur pouvoir décroissant sur le point de trouble :

- 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-} .

2.4.4 Effet des solutés organiques sur le point de trouble

Les composés organiques, en raison de leur nature chimique, ont un impact significatif sur le point de trouble. L'ajout de liquides organiques polaires, tels que des alcools qui sont partiellement miscibles à l'eau (Butan-1-Ol, Butan-2-Ol, 2-Méthylpropan-1-Ol), réduit

le point de trouble. D'une part, ces composés organiques sont des agents de structuration d'eau, ce qui le rend moins disponible pour hydrater les micelles; d'un autre côté, en raison de leur nature lipophile plus prononcé, ces solutés sont solubilisés plus profondément dans la palissade de la micelle en favorisant ainsi la baisse le point de trouble [34].

2.5 Grandeurs d'extraction par point de trouble

Pour optimiser le fonctionnement d'un processus d'extraction de point de trouble, il est essentiel de considérer, d'une part, la sélection du tensioactif, qui doit être aussi efficace que possible et, d'autre part, l'évolution des facteurs qui régissent l'efficacité de cette technique.

2.5.1 Pourcentage d'extraction (rendement)

L'efficacité de l'extraction $R(\%)$ est définie par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_c}{C_i} \times 100 = \frac{C_i - C_d}{C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Où :

- C_i : Concentration initiale du soluté.
- C_c : Concentration du soluté dans la phase coacervat.
- C_d : Concentration du soluté dans la phase diluée.

2.5.2 Fraction volumique de coacervat

La fraction volumique du coacervat, comme son nom l'indique, est le rapport du volume de la phase de coacervat V_c au volume total ($V_c + V_d$).

$$F_{vol} = \frac{V_c}{V_c + V_d} \quad (2.2)$$

2.5.3 Le coefficient de partage $K_{(c/d)}$

Le coefficient de partage est le rapport de la distribution du soluté entre les deux phases; diluée et coacervat.

$$K_{c/d} = \frac{C_c}{C_d} \quad (2.3)$$

2.5.4 Facteur de concentration F_c

Le facteur de concentration (F_c) est un paramètre très important pour l'évaluation théorique de la capacité d'un système micellaire à extraire des espèces métalliques et organiques. Il peut être défini comme étant le rapport des concentrations en solution dans le coacervat et dans le mélange initial.

$$F_c = \frac{C_c}{C_i} \quad (2.4)$$

Où :

- C_i : Concentration du soluté dans le mélange initial.
- C_c : Concentration du soluté dans la phase coacervat.

Généralités sur les liquides ioniques

3.1 Introduction

Au fil des années, l'utilisation de solvants organiques dans les méthodes classiques de séparation est devenue une source de pollution préoccupante. Dans ce contexte, les liquides ioniques ont émergé comme une nouvelle classe de solvants, offrant une alternative aux solvants organiques volatils (SOV) dans le cadre de la "*Chimie verte*" et du développement durable. Les liquides ioniques suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés remarquables, notamment :

- Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur, stabilité thermique élevée,
- Ininflammabilité, Contrairement aux solvants organiques. Ils ne présentent pas de risques d'explosion ou d'incendie, ce qui améliore considérablement la sécurité lors de leur utilisation,
- Grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques,
- Tolérance aux acides forts,
- Densité ionique élevée.

De plus, les propriétés des liquides ioniques peuvent être modulées en changeant la nature du cation ou de l'anion qui les compose. Cette flexibilité permet d'ajuster spécifiquement une ou plusieurs caractéristiques des liquides ioniques en fonction des besoins spécifiques d'une application donnée.

3.2 Définition des liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) (*Ionic Liquid en anglais*) sont une classe spéciale des sels composés uniquement d'ions mais sont des liquides à température de fusion, généralement in-

férier à 100 °C (fixée arbitrairement par rapport à la température d'ébullition de l'eau). Mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (*RTIL* : *Room Temperature Ionic Liquid*). Ils comprennent souvent des cations organiques associés à des anions organiques ou inorganiques. La forme volumineuse et asymétrique des cations déstabilise l'ordre cristallin, conduisant à des températures de fusion beaucoup plus faibles par rapport aux sels classiques [77].

Parmi les cations les plus étudiés, on peut citer les ammoniums ou phosphoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium, tandis que les cations alkylpyridinium, alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés (Fig 3.1) [78].

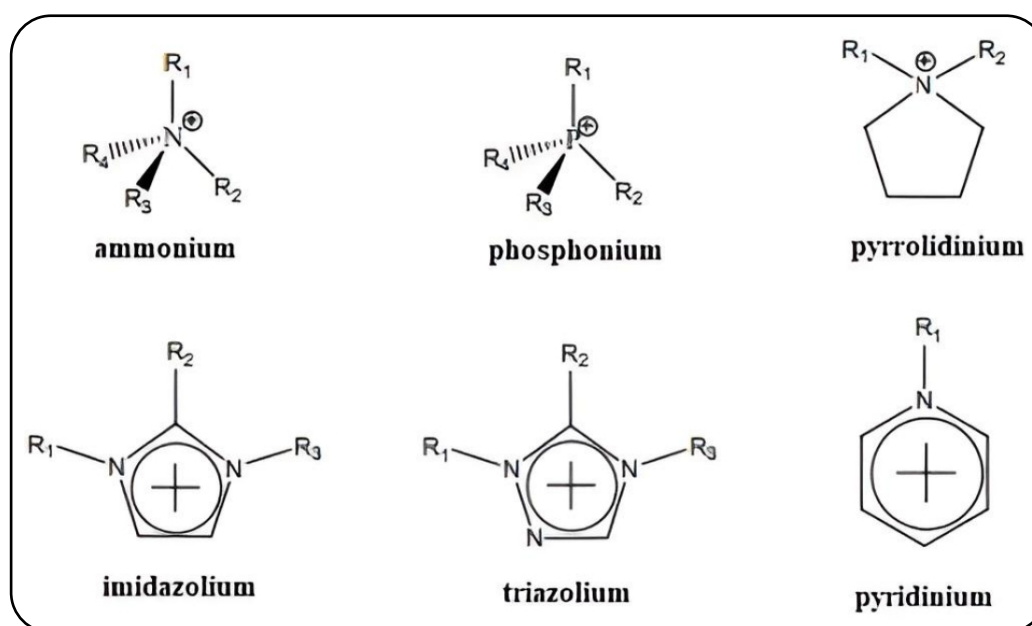


FIGURE 3.1 – Structure chimique des principaux cations des liquides ioniques.

Par ailleurs, une nouvelle série de cations fonctionnalisés a été développée notamment des cations portant des groupements amines, alcools ou éthers, acides carboxyliques ou esters, thiols, vinyle et allyle, alcynes ou encore nitriles [22, 79]. Les anions utilisés sont des anions inorganiques ou organiques (Tableau 3.1) [79].

Les anions inorganiques tels que BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , NO_3^- , $AlCl_4^-$, SbF_6^- , etc. Pour ce qui est des anions organiques $CF_3CO_2^-$, $(CF_3SO_3^-)$, et $(CF_3SO_2)_2N^-$, etc., sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) sont très utilisés en chimie organique ou organométallique car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de très nombreux sels liquides [78].

TABLE 3.1 – Exemple d’anions des liquides ioniques.

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^- ,	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^- (= OTs)$,
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- ,	$CF_3CO_2^-$,
NO_3^- , ClO_4^- ,	$C(CF_3SO_2)_3^-$, $CF_3SO_3^- (= OTf)$,
$Al_xCl_{(3x+1)}^-$, $Al_xET_xCl_{(2x+1)}^-$,	$N(SO_2CF_3)_2^- (= NTf_2)$,
$CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$,	BR_4^- ,
$ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	R_3BOH^-

Il existe trois catégories principales de liquides ioniques : les liquides ioniques de première génération, de deuxième génération et les liquides ioniques à tâche spécifique ou de troisième génération (Fig 3.2) [78].

3.3 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont très appréciés en tant que solvants en raison de leurs propriétés physico-chimiques attrayantes. Ils sont facilement préparés, possèdent une grande stabilité thermique, ce qui en fait des solvants adaptés aux réactions à haute température, et ils ont une pression de vapeur saturante négligeable, ce qui les rend non inflammables [80].

3.3.1 Point de fusion et stabilité thermique

Dans de nombreuses études, il a été observé que le point de fusion d'un liquide ionique est un paramètre crucial qui dépend à la fois du cation et de l'anion [80, 81].

Il a été constaté que l'augmentation de la taille des ions dans un sel entraîne une diminution de l'attraction coulombienne, ce qui se traduit par une diminution du point de fusion [82].

Les liquides ioniques se distinguent par leurs températures de fusion relativement basses et leurs températures de décomposition élevées (350 °C -400 °C), ce qui leur confère une large plage de température à l'état liquide (environ (200 °C -300 °C) et une grande stabilité thermique [83].

3.3.2 Densité et Viscosité

Les liquides ioniques ont une densité plus élevée que l'eau, à l'exception des tétraalkylborates, et leurs valeurs se situent généralement entre 1 et 1,6 g/cm^3 . La densité des liquides ioniques diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium augmente. Elle est principalement influencée par la nature de l'anion et augmente de manière linéaire lorsque la température diminue [84].

En effet, La viscosité des liquides ioniques est généralement plus élevée que celle des solvants traditionnellement utilisés, et elle dépend fortement de la combinaison spécifique de l'anion et du cation constituant le liquide ionique [85, 86]. Lorsque l'anion est maintenu constant, la viscosité des liquides ioniques augmente à mesure que la chaîne latérale sur le cation s'allonge. Les viscosités élevées sont généralement observées lorsque l'anion est de petite taille, ce qui favorise les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène. Dans cet ordre, les anions Cl^- , $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ et $[TFSI]^-$ présentent respectivement des viscosités décroissantes. De plus, parmi les cations, les pyrroldinium ont généralement des viscosités plus élevées que les imidazolium [87].

Le tableau 3.2 résume les propriétés physiques de quelques liquides ioniques à température ambiante.

TABLE 3.2 – Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante.

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	376
Hexafluorophosphate	- 61	1,304	585	
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	

3.3.3 Solubilité dans l'eau

Les liquides ioniques à base d'imidazolium ont généralement une certaine affinité pour l'humidité, mais leur miscibilité avec l'eau peut varier. Certains liquides ioniques sont totalement miscibles avec l'eau (liquides ioniques hydrophiles), tandis que d'autres sont partiellement miscibles (liquides ioniques hydrophobes). Ce comportement est principalement influencé par la nature de l'anion qui peut former des liaisons hydrogène avec l'eau [78].

3.3.4 Liquides ioniques et extraction

Au cours des dernières décennies, les liquides ioniques ont suscité un grand intérêt dans le domaine de l'électrochimie et ont été largement étudiés en tant que nouveaux systèmes d'énergie. Leur utilisation s'est répandue dans des domaines tels que la synthèse

organique et la catalyse, où ils ont démontré des performances remarquables en raison de leurs propriétés uniques. Plus récemment, les chercheurs se sont penchés sur l'application des liquides ioniques dans les procédés d'analyse, en particulier dans les sciences séparatives. Des études ont été menées pour évaluer leur utilité dans des techniques telles que la chromatographie en phase gazeuse et liquide, ainsi que dans l'extraction liquide-liquide. Comme illustré dans la figure 3.3 ci-dessous, [10].

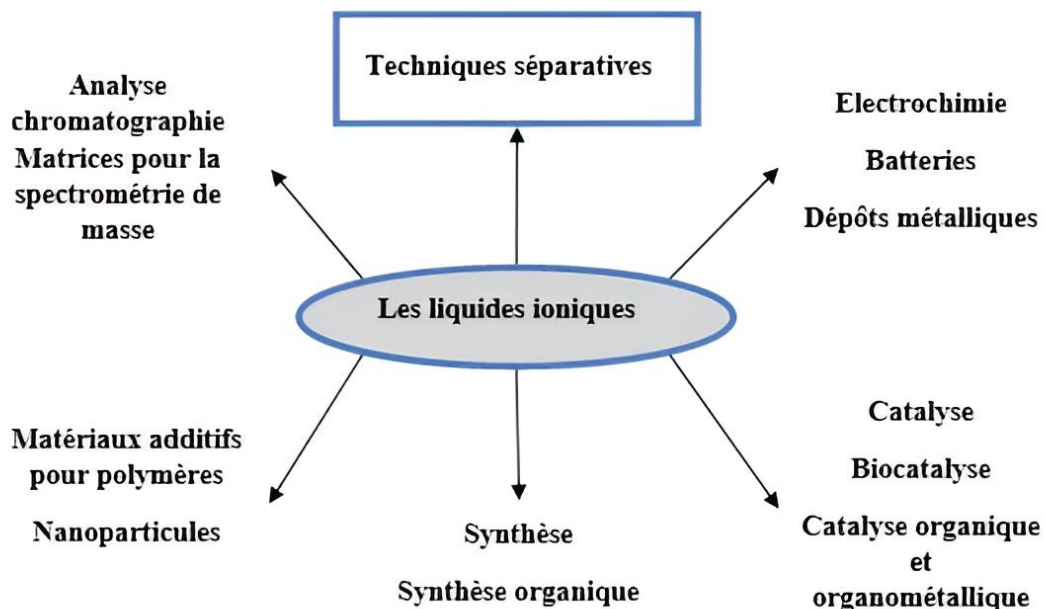


FIGURE 3.3 – Principales applications des liquides ioniques.

Modélisation par les plans d'expériences

4.1 Introduction

Les plans d'expérience sont de précieux outils d'optimisation, utilisés à la fois en industrie et dans les laboratoires de recherche, pour modéliser des phénomènes complexes avec un minimum d'essais. Ils contribuent à l'amélioration continue de la qualité et de la productivité [73].

Un plan d'expériences est une approche statistique qui nous aide à comprendre et à quantifier comment différents facteurs influencent les résultats d'une expérience. Il implique la réalisation d'une série d'essais où l'on manipule ces facteurs pour déterminer la meilleure méthode pour obtenir la réponse souhaitée. Cette approche nous permet ensuite de créer un modèle qui décrit le phénomène que nous étudions [74].

4.2 Concepts fondamentaux des plans d'expériences

4.2.1 Les réponses

Les "réponses" dans les plans d'expérience désignent les mesures, observations ou résultats obtenus lors de la réalisation des expériences. Ce sont les données collectées pour évaluer l'impact des facteurs expérimentaux sur le phénomène étudié et pour établir des relations statistiques ou mathématiques entre ces facteurs et les résultats. En d'autres termes, les réponses sont les variables que l'on cherche à analyser et à optimiser à l'aide des plans d'expérience. La réponse du système dépend d'un ou de plusieurs facteurs [75].

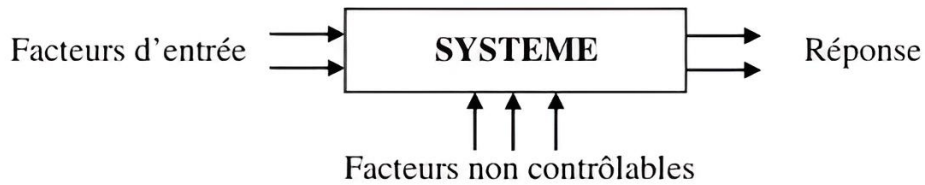


FIGURE 4.1 – Schématisation d'un dispositif expérimental.

4.2.2 Les facteurs

Les facteurs pris en considération dans le plan expérimental sont naturellement les facteurs d'entrée. Un facteur représente une variable que l'on modifie au cours des expériences. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur [76].

4.2.3 Domaine d'un facteur

Un facteur varie typiquement entre deux limites : une borne inférieure (-1) et une borne supérieure (+1) (Fig 4.2). Le domaine de variation d'un facteur représente l'ensemble de toutes ses valeurs possibles, qui s'étendent du niveau bas (-1) au niveau haut (+1).

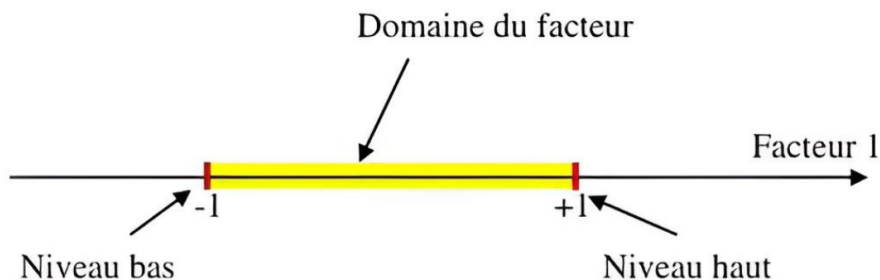


FIGURE 4.2 – Domaine de variation du "facteur", représentant l'ensemble des valeurs situées entre le niveau bas et le niveau haut.

4.2.4 L'espace expérimental

Si un second facteur est présent, il est également représenté par un axe gradué et orienté. Comme pour le premier facteur, on détermine son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce deuxième axe est disposé de manière orthogonale par rapport au premier. En combinant les deux axes, on forme un repère cartésien qui définit un espace à deux dimensions, connu sous le nom d'espace expérimental (Fig 4.3) [76].

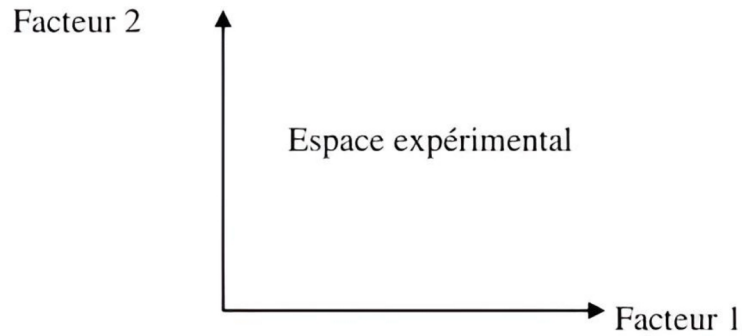


FIGURE 4.3 – Définition de l'espace expérimental. Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux.

4.2.5 Domaine d'étude

Le "domaine d'étude" est formé par la combinaison des domaines de variation de chaque facteur. C'est la région de l'espace expérimental que l'expérimentateur choisit pour mener ses essais. Chaque point dans le domaine d'étude représente une expérience distincte et bien définie (Figure 4.4).

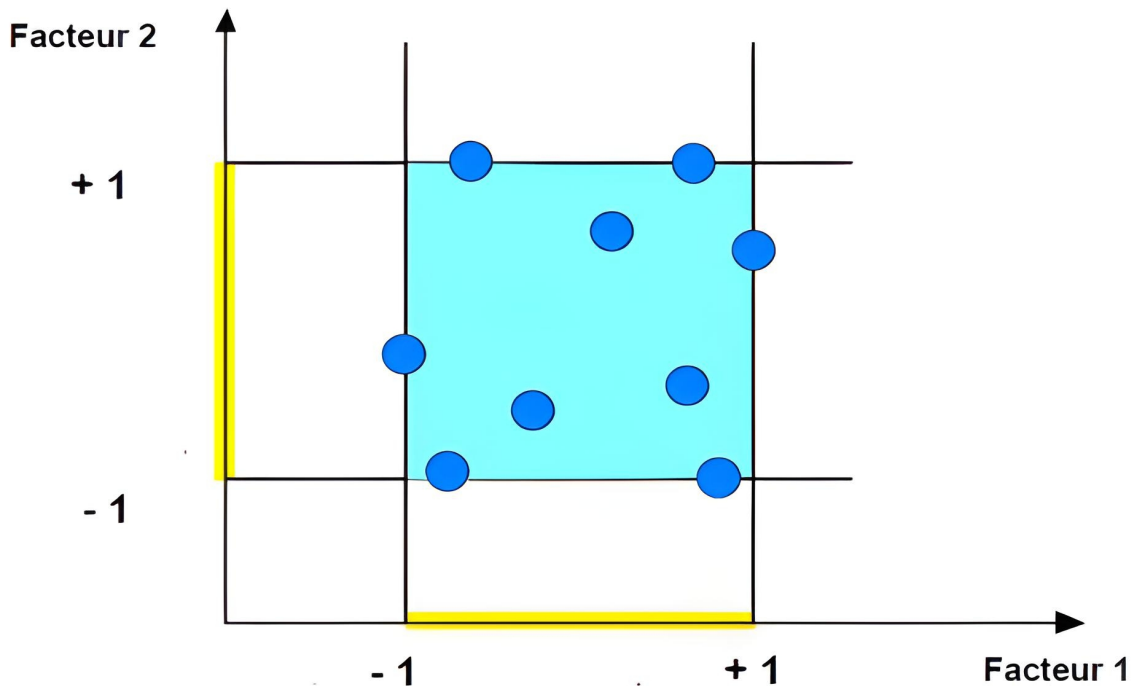


FIGURE 4.4 – Domaine d'étude. Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude.

4.2.6 Surface de réponse

Chaque point dans le domaine d'étude a une réponse correspondante, et ces réponses forment une surface appelée la "surface de réponse" (Fig 4.5). Cependant, en pratique, on

ne dispose que de quelques réponses réelles provenant des points expérimentaux sélectionnés. Pour obtenir une image complète de la surface de réponse, on utilise un modèle mathématique pour interpoler les réponses inconnues. Les points d'expériences choisis selon la théorie des plans d'expériences visent à maximiser la précision de la forme et de la position de cette surface de réponse.

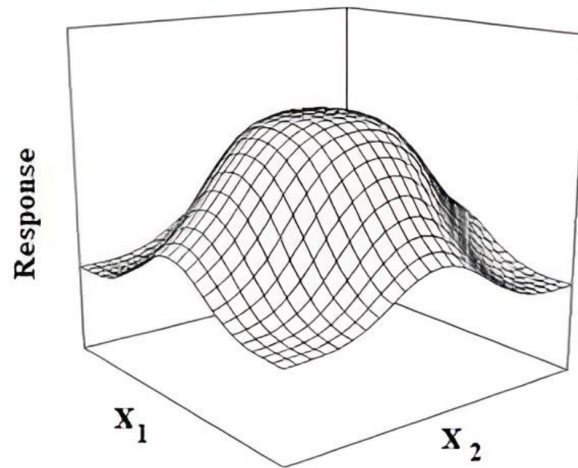


FIGURE 4.5 – Surface de réponse.

4.3 Notion de modélisation mathématique

Préalablement, on sélectionne une fonction mathématique qui établit une relation entre la réponse et les facteurs. Cette fonction est basée sur un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin, en supposant que les dérivées sont constantes, créant ainsi un polynôme de degré variable (plus ou moins élevé).

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + \dots \quad (4.1)$$

Où :

- y : est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur; c'est la réponse ou la grandeur d'intérêt,
- x_i : représente un niveau du facteur i ,
- x_j : représente un niveau du facteur j ,
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : sont les coefficients du polynôme.

Ce modèle est supposé ou préalablement défini.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

4.4 Méthodologie des surfaces de réponse

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR), qui représente le deuxième volet de la méthode des plans d'expériences, est une approche statistique empirique visant à quantifier les variations de la fonction réponse par rapport aux facteurs d'influence significatifs d'une expérience. Cette technique a été développée par les chimistes Box et Wilson dans les années 1950 [5]. Les plans de second degré, utilisés dans la MSR, reposent sur des modèles mathématiques du second degré et sont particulièrement adaptés aux variables continues. En utilisant un modèle à polynôme de second degré, la MSR permet d'obtenir une représentation graphique appelée surface de réponse, qui décrit de manière quantitative la réponse d'un processus aux variables stimuli.

4.4.1 Les plans de Box-Behnken

En 1960, Box et Behnken ont introduit des plans d'expériences pour créer des modèles de second ordre. Chaque facteur possède trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont simples à mettre en œuvre et offrent une flexibilité pour étudier de nouveaux facteurs tout en préservant les données précédentes [76]. Le plan de Box-Behnken est conçu sur un cube pour trois facteurs, tandis que pour quatre facteurs, il repose sur un hypercube à quatre dimensions. Les points d'expérience ne sont pas placés aux coins du cube ou de l'hypercube, mais plutôt le long des arêtes, au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition garantit que tous les points d'expérience sont à égale distance du centre du domaine d'étude, formant ainsi une sphère ou une hypersphère en fonction du nombre de dimensions. Des points supplémentaires sont également ajoutés au centre du domaine d'étude (Fig 4.6).

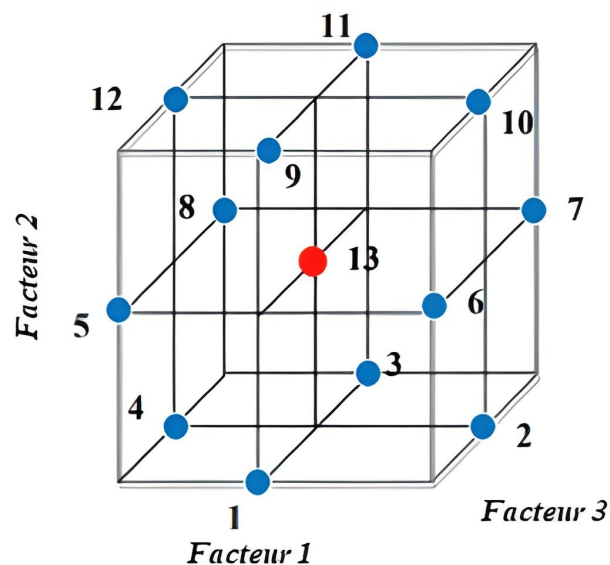


FIGURE 4.6 – Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

4.4.2 Les plans de Doehlert

Les plans conçus par David H. Doehlert en 1970 assurent une distribution uniforme des points d'expérience dans l'espace expérimental. Par exemple, pour deux facteurs, les points d'expérience sont disposés aux sommets d'un hexagone régulier, avec un point central (Figure 4.7). Ce plan, comprenant sept points expérimentaux, permet de calculer au moins sept coefficients. Sa régularité dans la répartition des points expérimentaux facilite son extension dans n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points également régulièrement répartis.

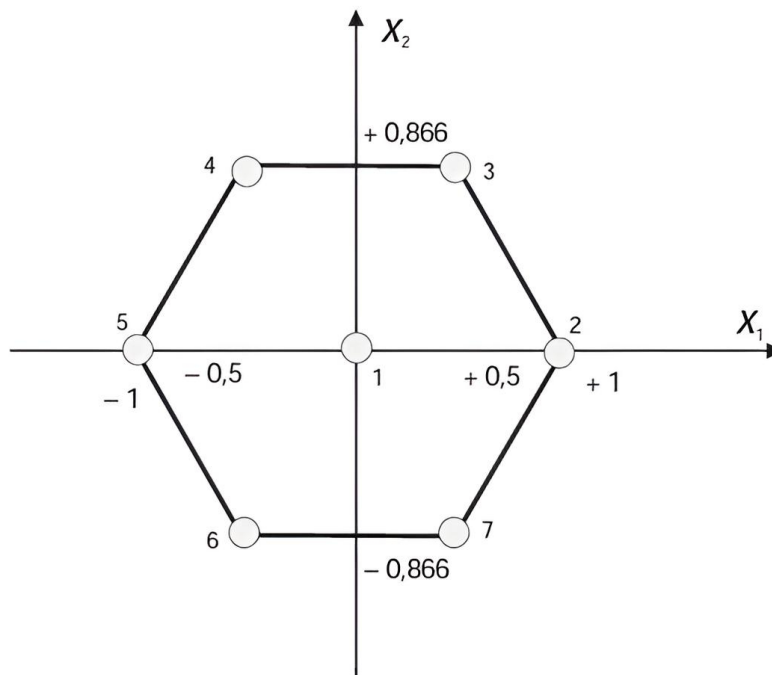


FIGURE 4.7 – Plan de Doehlert pour l'étude de deux facteurs.

En ajoutant simplement trois points d'expérience (tableau 4.1), nous obtenons un nouveau plan de Doehlert (Figure 4.8). En effet, les points numéros 2, 1, 7, 8, 9, 10 et 3 forment un nouvel hexagone. Cette flexibilité permet d'étendre le plan d'expérience dans d'autres directions [18].

TABLE 4.1 – Points d'extension du plan de Doehlert pour deux facteurs.

Essai n°	Facteur 1	Facteur 2
8	+1,5	-0,866
9	+2	0
10	+1,5	+0,866

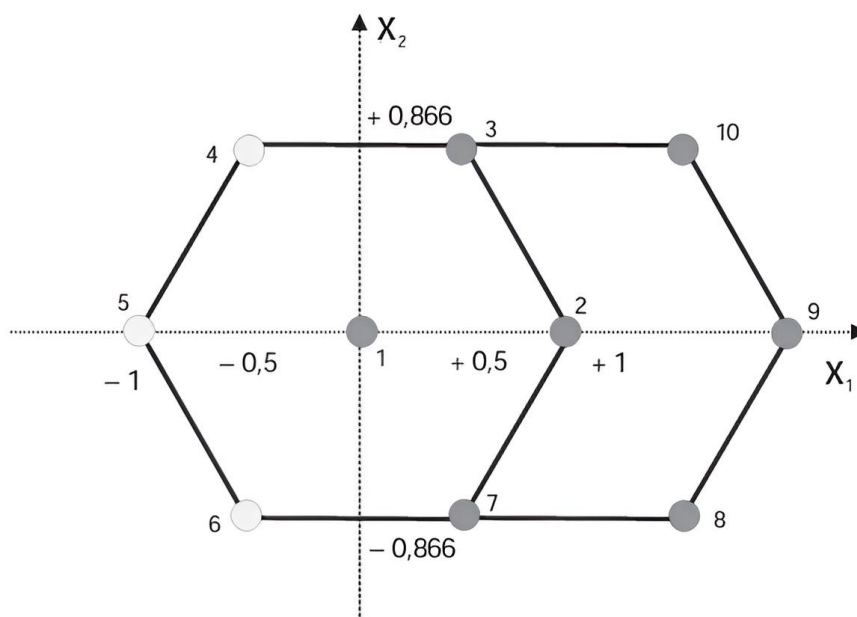


FIGURE 4.8 – Extension d'un plan de Doehlert à deux facteurs. Trois points suffisent pour retrouver un nouveau plan de Doehlert.

4.5 Calcul et raffinement du modèle

4.5.1 Analyse de la variance ANOVA

L'analyse de la variance, souvent abrégée en ANOVA, est désignée en anglais sous le nom "*Analysis of Variance*" est un outil crucial pour évaluer l'importance d'un effet ou d'un modèle mathématique, quantifiant l'écart total entre les mesures y_i dans un plan d'expériences et leur moyenne. Cet écart se divise en deux parties distinctes : l'écart de régression, expliqué par le modèle mathématique, et l'écart résiduel, considéré comme une erreur. L'écart résiduel permet de comparer la réponse expérimentale à la réponse modélisée et résulte de deux composantes, à savoir l'erreur expérimentale pure σ_i et l'erreur d'ajustement Δ_i [18, 72].

4.5.2 Courbes d'iso-réponses et surfaces de réponses

L'un des avantages majeurs des plans d'expériences réside dans la présentation graphique des résultats. Plusieurs graphiques sont disponibles pour interpréter les équations des modèles empiriques. Dans le contexte des plans de surface de réponse, ces résultats sont principalement visualisés de deux manières : par le biais des surfaces de réponse et des courbes iso-réponses. Après avoir validé le modèle, les résultats sont représentés graphiquement. Pour créer des courbes iso-réponses en 2D (Fig 4.9(a)), deux variables sont sélectionnées à la fois, tandis que les niveaux des autres variables sont maintenus constants.

Pour visualiser la réponse, une troisième dimension est ajoutée aux courbes iso-réponses,

créant ainsi des surfaces de réponse 3D (Fig 4.9(b)) qui illustrent comment la réponse évolue en fonction des niveaux des deux facteurs choisis [18].

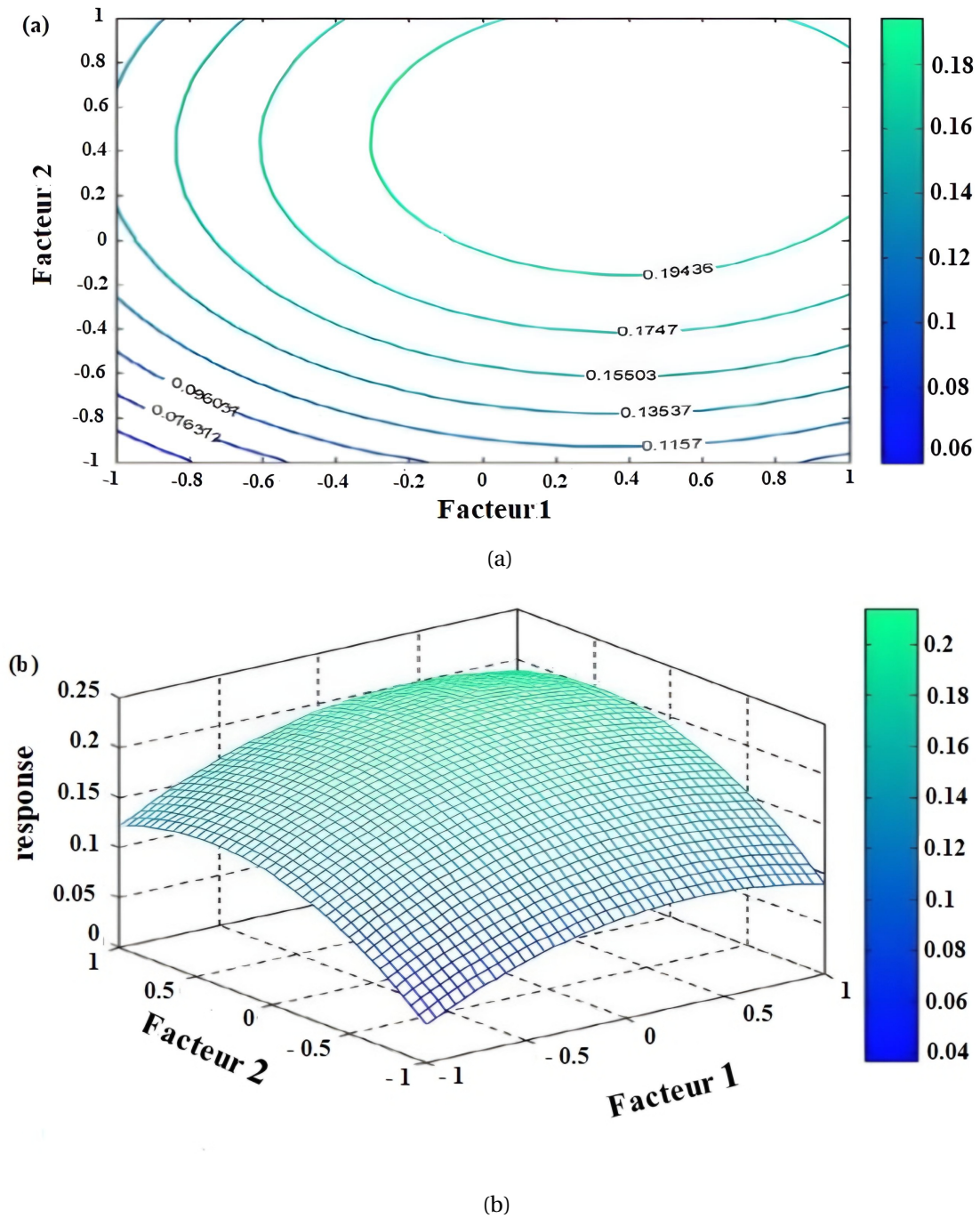


FIGURE 4.9 – (a) Courbe d'iso-réponse et (b) surfaces de réponses.

Partie expérimentale

5.1 Introduction

La présentation du matériel utilisé ainsi que la description de l'ensemble des manipulations effectuées au cours de notre travail sont étayées dans ce présent chapitre, lequel porte sur :

- ◆ L'étude du point de trouble du Triton X-100 et de Tween 40.
- ◆ L'extraction par point de trouble de l'ion inorganique uranyle, les colorants organiques le bleu de bromophénol et le bleu de bézathrène ainsi que l'optimisation de leurs extractions par différents plans d'expériences.

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

- ◆ Concentration initiale des extractants;
- ◆ Taux des surfactants non ionique;
- ◆ La force ionique;
- ◆ Concentration initiale du polluant;
- ◆ Le pH;
- ◆ Le temps d'extraction.

5.2 Réactifs et appareillages utilisés

Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amené à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Les différentes caractéristiques représentées sur les étiquettes des produits utilisés.

Produits	Formule Chimique	Fournisseur
Triton X-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ (n=9-10)	Biochem-Chemo-Pharma
Tween 40	$C_{62}H_{123}O_{26}$	FLUKA
Aliquat 336	$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$	ALDRICH
Chlorure de sodium	$NaCl$	PROLABO
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	SIGMA-ALDRICH
Bromure de potassium	KBr	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de potassium	KNO_3	SIGMA-ALDRICH
Thiosulfate de Sodium	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	CARLO-ERBA
Acétate de Sodium	$C_2H_3NaO_2$	RIEDEL DE HAENAG
1-butyl-3methyl- imidazolium- methyl sulfate	$C_9H_{18}N_2O_4S$	SIGMA- ALDRICH
Acide Di-(2- étylhexyl) phosphorique	$C_{16}H_{35}O_4P$	FLUKA
Ethanol absolu	C_2H_5OH	SIGMA-ALDRICH
Acétate d'uranyle	$C_4H_6O_6U \cdot 2H_2O$	SIGMA-ALDRICH
Bleu de bromophénol	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	SIGMA- ALDRICH
Bleu de bézathrène	$C_{28}H_{14}N_2O_4$	SIGMA- ALDRICH
L'acide chlorhydrique	HCl	SIGMA-ALDRICH
L'hydroxyde de sodium	$NaOH$	SIGMA- ALDRICH

Appareillages utilisés

- ◆ Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique (OHAUS).
- ◆ Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (Adwa AD1030).
- ◆ L'agitation a été assurée par un agitateur vibreur (Vortex).
- ◆ Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (Analytik Jena SPECORD 210 plus) a été utilisé pour le dosage de l'uranyle, du colorant organique bleu de bromophénol (BBP) et du bleu de bézathrène.
- ◆ L'étude du point de trouble a été faite dans un bain thermo-circulateur (Lab Tech Daihan).
- ◆ Centrifugeuse (Sigma).

5.3 Préparation des solutions

Préparation d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1M

Dans une fiole jaugée de 100 mL contenant une petite quantité d'eau distillée, on a dissous 4,000 g d'hydroxyde de sodium. Puis, on a complété le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Préparation d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,5 M

Une solution acide à 0,5 mol/L a été préparée en solubilisant 0,414 mL d'*HCl* 37% ($M=36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d=1,19$) dans une fiole de 10 mL.

Préparation d'une solution d'uranyle à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on a introduit 1,950 g d'acétate d'uranyle ($390,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). On a ajouté un minimum d'eau distillée pour dissoudre et on a complété jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

Préparation de la solution mère du colorant (BBP) à 10^{-4} M

Une solution de BBP à 10^{-4} mol/L a été préparée en solubilisant 0,033 g de BBP ($M=669,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans une fiole de 500 mL.

Préparation de la solution mère du colorant BB à $1,13 \cdot 10^{-4}$ M

Une solution de bleu de bésathrène à $1,13 \cdot 10^{-4}$ mol/L a été préparée en solubilisant 0,025 g de bleu de bésathrène ($M=442,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans une fiole de 500 mL.

Préparation de la solution alcoolique d'Aliquat 336 à 0,12 M

La solution d'Aliquat 336 a été préparée en solubilisant 2,420 g d'Aliquat 336 commercial ($M=404,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec l'éthanol dans une fiole de 50 mL.

Préparation de la solution d'Arzénazo III à 10^{-3} M

Pour préparer 50 mL d'Arzénazo III ($M = 776,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 10^{-3} mol/L, une masse de 0.039 g est introduite dans une fiole jaugée de 50 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Dosage par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie représente une approche analytique tant quantitative que qualitative, principalement fondée sur l'absorption des rayonnements lumineux. Quand une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse une solution, une fraction I de celle-ci est transmise, tandis qu'une autre partie est absorbée. L'absorbance est alors définie comme :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad (5.1)$$

À une longueur d'onde spécifique, l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration des espèces présentes dans la solution. Ainsi, la loi de Beer-Lambert s'exprime de la manière suivante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (5.2)$$

Avec :

- ◆ A : l'absorbance de la solution ;
- ◆ ϵ : coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;
- ◆ l : la longueur du trajet optique (généralement $1 cm$) ;
- ◆ C : la concentration de la solution absorbante en (mol/L).

Dosage spectrométrique d'uranyle par l'Arzénazo (III)

La solution aqueuse d'Arzenazo (III), qui est violette, réagit rapidement avec l'ion uranyle pour former un complexe de couleur bleue. Ce complexe absorbe dans le domaine visible avec une longueur d'onde maximale de 652 nm. Afin de quantifier la concentration d'uranyle dans plusieurs solutions de concentrations, les mesures d'absorbance sont effectuées sous les conditions opératoires suivantes :

- ◆ Volume de la solution tampon à ajouter = 2 mL de pH = 2,07 ;
- ◆ Volume de la solution d'uranyle à analyser = 100 μ L ;
- ◆ Volume de la solution d'Arzenazo (III) à ajouter = 100 μ L, de concentration 10^{-3} M.

Propriétés de l'Arzénazo(III)

L'Arzénazo (III) est un composé chimique qui est généralement obtenu sous forme d'un sel cristallin disodique. Il s'agit d'un complexe bis-diazo constitué de l'acide chromotrope et de l'acide 3 o-aminophénylarzonique. Son nom systématique est l'acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulfonique acide-2,7-bis (azo-2) phénylarzonique (Fig 5.1).

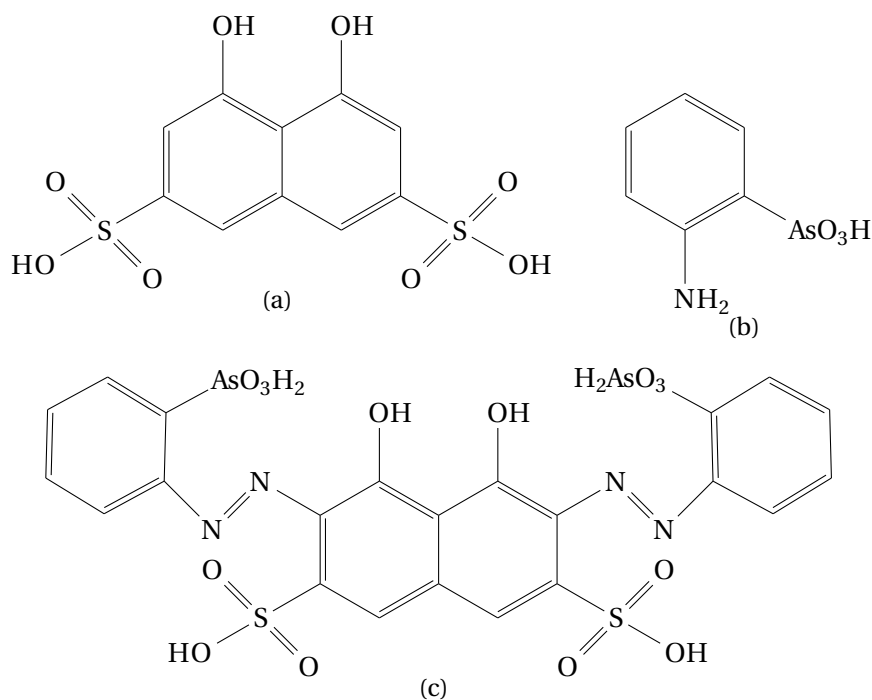


FIGURE 5.1 – (a) Acide Chromotropique, (b) Acide 3o-aminophenylarzonique, (c) Structure de l'Arzénazo (III).

L'Arzénazo (III) a une couleur rouge foncée et il est soluble dans l'eau et les acides faibles, mais insoluble dans les acides concentrés.

L'utilisation de l'Arsenazo (III) présente plusieurs avantages, notamment sa grande stabilité et sa capacité à complexer divers éléments. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsenazo (III) est simple et sélective, et a été largement étudiée. Comparé à d'autres analogues tels que le thorane, l'Arsenazo III sodique a montré une sensibilité élevée pour la détermination de l'uranium dans différents matériaux [71, 88].

5.4 Etude du point de trouble

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.

Les tensioactifs non ioniques utilisés : le Triton X-100 et le Tween 40 chacun séparément, puis tous les deux mélangés.

La détermination de la température du trouble du tensioactif non ionique a été effectuée sur une série d'échantillons contenant 10 mL de solutions aqueuses en tensioactif non ionique (Triton X-100 ou Tween 40), placés dans un bain thermostaté, en variant sa température de 5 °C / 30 min.

Etude du point de trouble du Triton X-100

Le point de trouble a été étudié en variant le taux de Triton X-100 utilisé de 1- 10 % (% p/p) dans un volume total aqueux de 10 mL. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

Etude du point de trouble du Tween 40

Nous avons étudié le point de trouble en variant le taux de Tween 40 de 1- 10 % (p/p) dans un volume total aqueux de 10 mL tout en fixant les autres paramètres.

Etude du point de trouble du mélange de Triton X-100/Tween 40

Les quantités du Triton X-100 et Tween 40 utilisé sont récapitulées dans le tableau 5.2.

TABLE 5.2 – Pourcentages en masse des mélanges de tensioactifs non ioniques utilisés.

Triton X-100 (% p/p)	8	4	5	6	2
Tween 40 (% p/p)	2	6	5	4	8

Etude de la force ionique sur le point de trouble du mélange de Triton X-100/Tween 40

L'effet de différents sels suivants : $NaCl$, Na_2SO_4 , $C_2H_3NaO_2$, $Na_2S_2O_3$, KBr , KNO_3 (1-10 % p/p), sur le point de trouble a été étudié en fixant le Triton X-100 à 8% et le Tween 40 à 2%.

5.5 Extraction de l'ion inorganique uranyle UO_2^{2+} par la technique du point de trouble

Procédure générale d'extraction par point de trouble d'uranyle

L'extraction de l'uranyle en milieu aqueux par le biais de la technique du point de trouble (Fig 5.2) s'effectue dans des tubes gradués de 10 mL dans lesquels sont mélangés les tensioactifs non ionique Triton X-100 (8 %) /Tween 40 (2 %), l'agent extractant (D2EHPA (0,02g)/BMIMMeSO₄ (0,02g)), le sel (sulfate de sodium), puis on a complété jusqu'à 10 mL avec la solution d'uranyle. On a agité puis on a laissé reposer le mélange pendant 24 heures à température ambiante. Après écoulement de ce temps, on a distingué la phase coacervat et la phase diluée. Puis, on a dosé la phase diluée par spectrophotométrie UV-visible.

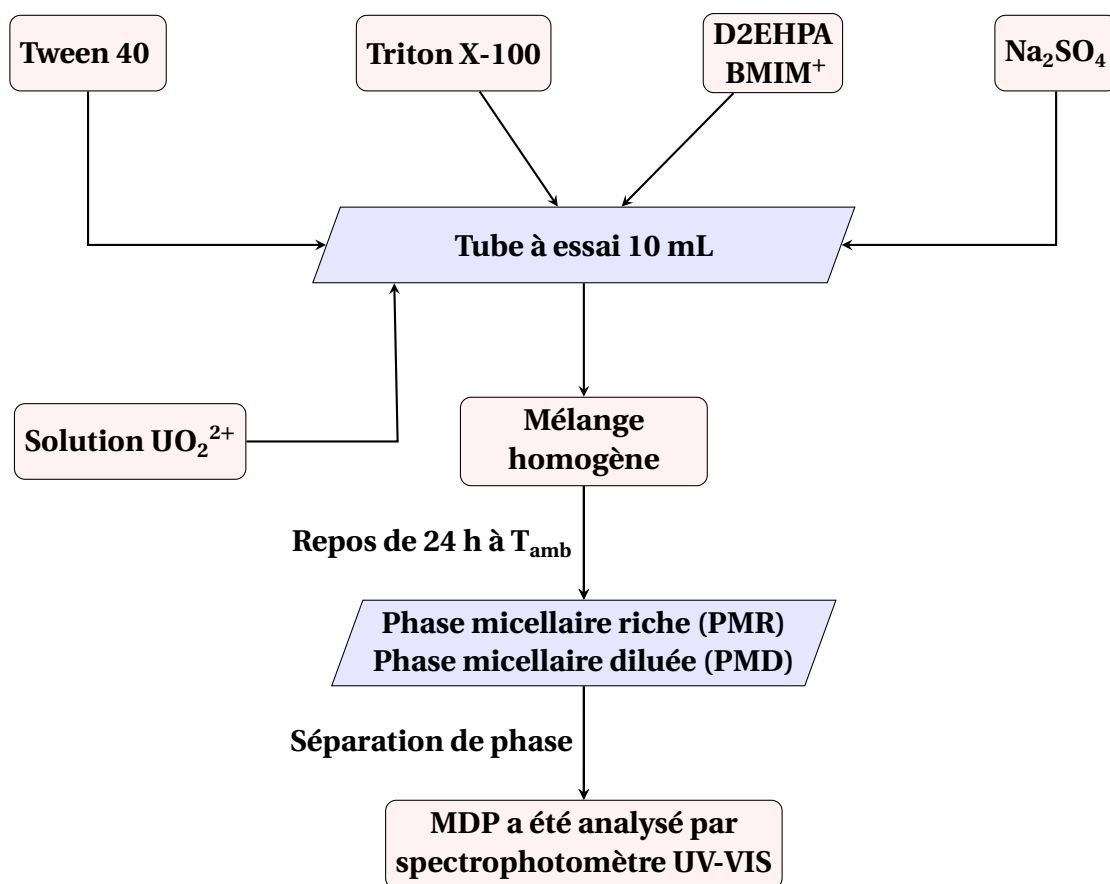


FIGURE 5.2 – Procédure adaptée pour l'étude de l'extraction de l'uranyle.

Modélisation des extractions d'uranyle par plan factoriel

Les valeurs regroupées dans le tableau 5.3 sont celles des conditions opératoires des vingt-sept expériences correspondantes au modèle mathématique et des trois du milieu.

TABLE 5.3 – Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondants au plan factoriel.

<i>N° Expériences</i>	<i>pH</i>	<i>Na₂SO₄(%)</i>	<i>[UO₂²⁺] · 10⁻⁴M</i>
1	3	8	1
2	3	8	5,5
3	3	8	10
4	3	9	1
5	3	9	5,5
6	3	9	10
7	3	10	1
8	3	10	5,5
9	3	10	10
10	4,5	8	1
11	4,5	8	5,5
12	4,5	8	10
13	4,5	9	1
14	4,5	9	5,5
15	4,5	9	10
16	4,5	10	1
17	4,5	10	5,5
18	4,5	10	10
19	6	8	1
20	6	8	5,5
21	6	8	10
22	6	9	1
23	6	9	5,5
24	6	9	10
25	6	10	1
26	6	10	5,5
27	6	10	10
28	4,5	9	5,5
29	4,5	9	5,5
30	4,5	9	5,5

5.6 Extraction par point de trouble du colorant organique bleu de bromophénol (BBP)

L'extraction de BBP en milieu aqueux par le biais de la technique du point de trouble (Fig 5.3) s'effectue dans des tubes gradués de 10 mL dans lesquels sont mélangés le tensioactif non ionique Triton X-100, 1 mL d'Aliquat 336 dans l'éthanol, le sel (sulfate de sodium), puis on a complété jusqu'à 10 mL avec la solution de BBP. On a agité avec vortex, on a laissé les solutions en repos pendant 30 min puis on a fait une centrifugation à 3000 rpm durant 15 minutes puis on a dosé la phase diluée par UV-Visible.

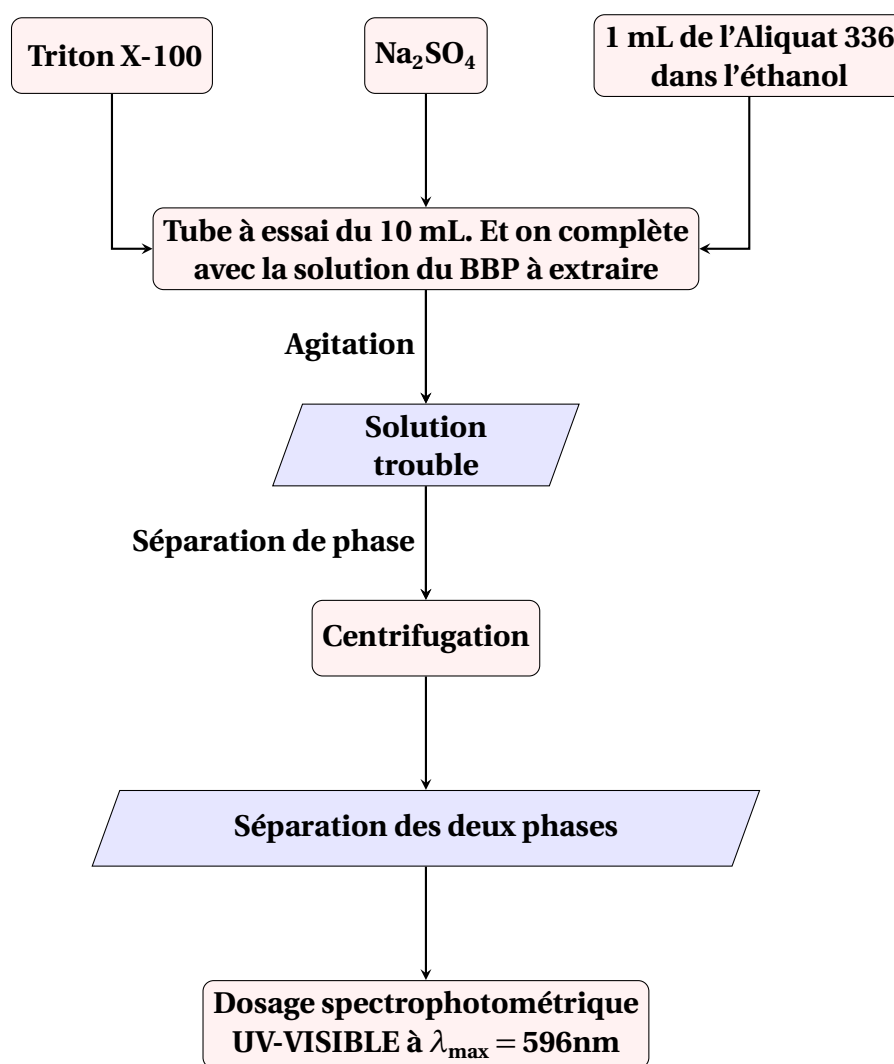


FIGURE 5.3 – Procédure générale d'extraction du BBP par point de trouble.

5.7 Détermination des conditions optimales de l'extraction

Effet de la concentration de l'extractant Aliquat 336

Les expériences de l'influence de la concentration de l'extractant Aliquat 336 sur l'extraction de BBP ont été étudiées pour différentes concentrations allant de 0,12 M à 1,23 M. Les autres conditions ont été fixées.

Effet de la force ionique

Dans le but d'accélérer la séparation des deux phases, l'ajout d'un électrolyte est nécessaire. Pour cela, les sels ajoutés (Na_2SO_4 , NaCl , KNO_3 , KBr) sont étudiés en fixant le taux massique de Triton X-100 à 2%, 1 mL de la solution alcoolique d'Aliquat 336 à 0,12 M, et la solution mère de BBP 10^{-4} M, et en variant les sels à taux massique 5%.

Effet de la masse de sulfate de sodium Na_2SO_4

L'effet de la nature du sel ajouté est étudié en fixant le taux massique de Triton X-100 à 2%, la concentration de l'Aliquat 336 à 0,12 M et la solution mère de BBP 10^{-4} M, et en variant sa masse de 0,1 à 0,5 g.

Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de BBP

L'extraction du colorant « BBP » est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant même concentrations 10^{-4} M mais a des pH initiaux différents de 2 à 12. L'ajustement du pH est fait par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Effet de la concentration de BBP

L'influence de la variation de la concentration de notre colorant « BBP » sur le rendement d'extraction a été étudiée dans le domaine de 10^{-5} à 10^{-3} M.

Effet du temps d'extraction

Le temps d'extraction de BBP est l'un des paramètres les plus importants. Il est étudié en variant le temps de repos de 5 à 270 minutes des échantillons.

Détermination du point de charge nulle (PZC ou PCN)

Pour déterminer les points de charge zéro (PCN) de notre colorant le Bleu de Bromophénol, un pH mètre Adwa (AD1030) a été utilisé. Le pH a été modifié en utilisant des solutions diluées de 0,01 M de HCl et de 0,01 M de NaOH afin d'obtenir des valeurs de pH allant de

2 à 12. Le point de charge zéro (pH_{PCN}) a été déterminé en traçant la variation du ΔpH (différence entre le pH final - pH initial) en fonction du pH initial (pHi). Le pH_{PCN} correspond au point d'intersection de la courbe ΔpH en fonction de pHi avec l'axe horizontal.

5.8 Modélisation par le plan de Taguchi de bleu de bromophénol

La modélisation de l'extraction de BBP par la technique de point de trouble est réalisée par l'étude le plan de Taguchi L_9 à quatre facteurs (Concentration de BBP (A), La quantité du tensioactif non ionique Triton X-100 (B), la quantité de Sulfate de sodium (C) et Concentration d'Aliquat 336 (D), à trois niveaux (1, 2, 3). Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'extraction. Le rendement d'extraction est pris comme réponse. Les niveaux bas, moyen et haut de chaque variable sont représentés dans le tableau suivant :

TABLE 5.4 – Différents niveaux des paramètres choisis par l'optimisation.

Niveau	Valeur codée	Facteurs			
		A (M)	B (% p/p)	C (g)	D (M)
Niveau bas	1	10^{-5}	0,1	0,1	0,12
Niveau moyen	2	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,3	0,43
Niveau haut	3	10^{-4}	0,2	0,5	0,74

Le tableau 5.5 représente la matrice d'expérience du plan de Taguchi L_9 :

TABLE 5.5 – Matrice d'expérience donnée par le plan de Taguchi L_9 .

N°	N° Exp	A	B	C	D
1	7	1	1	1	1
2	4	1	2	2	2
3	3	1	3	3	3
4	8	2	1	2	3
5	9	2	2	3	1
6	2	2	3	1	2
7	5	3	1	3	2
8	1	3	2	1	3
9	6	3	3	2	1

5.9 Extraction par point de trouble du colorant bleu de bézathrène (BB)

L'extraction de BB (Fig 5.4) en milieu aqueux par le biais de la technique du point de trouble (Fig 5.5).

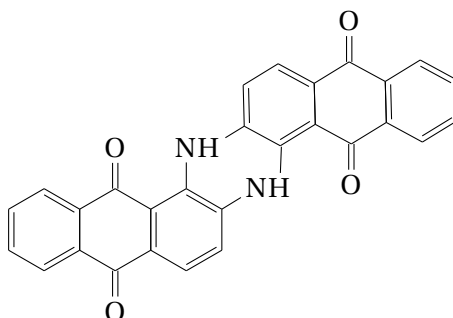


FIGURE 5.4 – Bleu de Bézathrène.

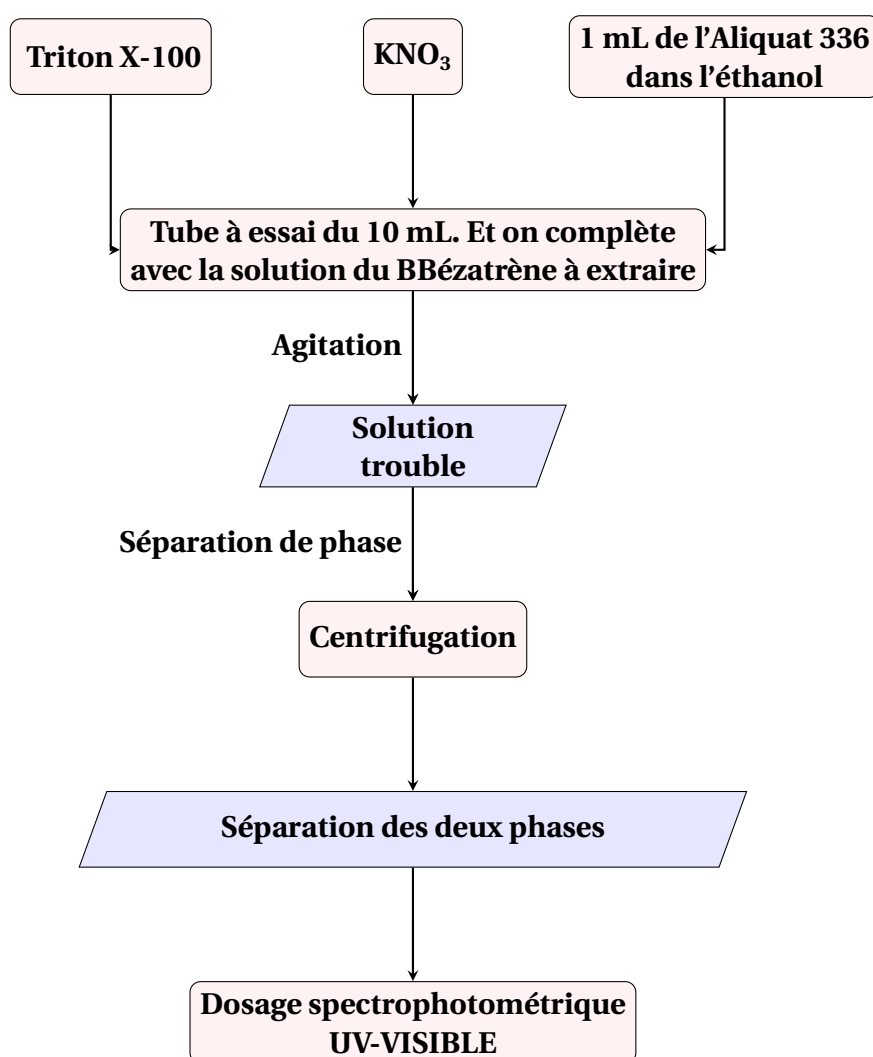


FIGURE 5.5 – Procédure générale d'extraction du BB par point de trouble.

L'opération s'est effectuée dans des tubes gradués de 10 mL dans lesquels le tensioactif non ionique Triton X-100, 1 mL d'Aliquat 336 dans l'éthanol, le sel (KNO_3) ont été mélangés, puis on a complété jusqu'à 10 mL avec la solution de BB. On a agité avec vortex, les solutions ont été laissées en repos pendant 30 min. La centrifugation à 3000 rpm a été réalisée pendant 10 minutes, suivie du dosage de la phase diluée par UV-Visible.

5.10 Détermination des conditions optimales de l'extraction

Effet de la concentration de l'extractant Aliquat 336

Dans des tubes gradués, 2% de Triton X-100, 5 % de KNO_3 soit 0,5 g, la solution alcoolique d'Aliquat 336 à 0,3 M (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 mL) ont été ajoutés à 5 mL de la solution mère du Bleu de Béza thrène à 50 ppm. Ensuite, on a complété jusqu'à 10 mL avec la même solution. Les solutions ont été laissées en repos pendant 30 minutes, puis une centrifugation à 2000 rpm a été effectuée pendant 10 minutes. Enfin, la phase diluée a été dosée par UV-VISIBLE.

Effet de la masse de nitrate de potassium (KNO_3)

L'effet de la nature du sel ajouté a été étudié en maintenant le taux massique de Triton X-100 à 2%, la concentration d'Aliquat 336 à 0,3 M, et la solution mère de BB à $1,13 \cdot 10^{-4}$ M. La masse de KNO_3 a été variée de 0,4 à 1,5 g pour cette étude.

Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de BB

L'extraction du colorant « BB » est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant la même concentrations à $1,13 \times 10^{-4}$ M, avec des pH initiaux différents de 1 à 8. L'ajustement du pH a été effectué en ajoutant l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,5 M et d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,5 M.

Effet de la concentration de BB

Dans des tubes gradués, 2 % de Triton X-100, 5 % de KNO_3 , 1 mL de la solution alcoolique d'Aliquat 336 (0,3 M) ont été ajoutés à 5 mL de la solution mère du BB à (20; 30; 40; 50; 70 ppm) puis on a complété jusqu'à 10 mL avec la même solution. Les solutions ont été laissées en repos pendant 30 minutes. Une centrifugation à 2000 rpm a été réalisé durant 10 minutes puis on a dosé la phase diluée par UV-VISIBLE.

Effet de la concentration du tensioactif non ionique Triton X-100

Dans des tubes gradués, des quantités de 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 et 0,3 % de Triton X-100 ont été ajoutées à 5% de KNO_3 soit 0,5 g, 1 mL de la solution alcoolique d'Aliquat 336

à 0,3 mol/L. Ce mélange a été dissous dans 5 mL de la solution mère du Bleu Bézathrène à 50 ppm puis on a complété jusqu'à 10 mL avec la même solution. On a laissé les solutions en repos durant 30 min suivies d'une centrifugation à 2000 rpm pendant 10 minutes. La phase diluée a été dosé par UV-VISIBLE.

Effet du temps d'extraction

Dans des tubes gradués, 2 % de Triton X-100 soit 0,2 g, 5 % de KNO_3 , 1 mL de la solution alcoolique d'Aliquat 336 à 0,3 mol/L, ont été solubilisés dans 5 mL de la solution mère du BB à 50 ppm puis on a complété jusqu'à 10 mL avec la même solution. On a laissé les solutions en repos de 30 à 250 minutes suivis d'une centrifugation à 2000 rpm pendant 10 minutes. La phase diluée a été dosé par UV-VISIBLE.

5.11 Modélisation par le plan de Box-Benhken de bleu de Bézathrène (BB)

La modélisation de l'extraction de BB par la technique de point de trouble est réalisée par l'étude le plan Box-Behnken à quatre facteurs :

- ◆ n : Quantité de KNO_3 (g) ;
- ◆ pH ;
- ◆ Volume d'Aliquat 336 ajouté (mL) ;
- ◆ Quantité de Triton X-100 (g).

Chaque paramètre est étudié à trois niveaux distincts (-1, 0, +1), déterminés en fonction des résultats préliminaires de l'extraction. La réponse choisie pour évaluer l'efficacité de l'extraction est le rendement d'extraction. Les valeurs basses, moyennes et élevées de chaque variable sont présentées dans le tableau 5.6 ci-dessous :

TABLE 5.6 – Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation de BB.

Niveau	Valeur codée	Facteurs			
		m_{KNO_3} (g)	pH	$V_{\text{Aliquat 336}}$ (mL)	$m_{\text{Triton X-100}}$ (g)
Niveau bas	-1	0,5	3	0,5	0,1
Niveau moyen	0	1	4	1	0,2
Niveau haut	+1	1,5	5	1,5	0,3

Partie résultats et discussions

6.1 Introduction

Ce chapitre interprète les résultats expérimentaux de l'étude du point de trouble de Triton X-100 et Tween 40 afin de déterminer les conditions d'extraction à température ambiante. Il porte aussi sur l'extraction par point de trouble de l'ion inorganique l'uranyle. Puis, une modélisation par plan factoriel nous a permis d'en prédire les performances en présence du Triton X-100 et Tween 40 comme tensioactif non ionique et de deux liquides ioniques commerciaux qui sont :

- ◆ Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA).
- ◆ 1-butyl-3-methylimidazolium-methyl sulfate (BMIMMeSO₄).

La détermination des conditions optimales d'extraction du bleu de bromophénol (BBP) a été réalisée puis l'application de l'approche statistique de Taguchi a permis d'optimiser les paramètres du processus d'extraction par nos extractants. Enfin l'extraction par point de trouble de bleu de bésathrène (BB) a été suivie de la modélisation de ce processus d'extraction en utilisant le plan de Box-Benhken.

6.2 Etude de la prédominance d'ion métallique l'uranyle

L'uranium peut exister en solution aqueuse sous quatre états d'oxydation différents : de l'U (III) à l'U (VI). L'uranium (VI) n'existe pas en solution sous la forme cationique (U^{6+}) mais plutôt sous forme d'uranyle (UO_2^{2+}) quel que soit le pH. Le degré d'oxydation le plus étudié et le plus connu est +6, qui est également le plus stable. L'hydrolyse de U(VI) donne des espèces mononucléaires comme $[UO_2(OH)]^+$ ou polynucléaires comme $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$.

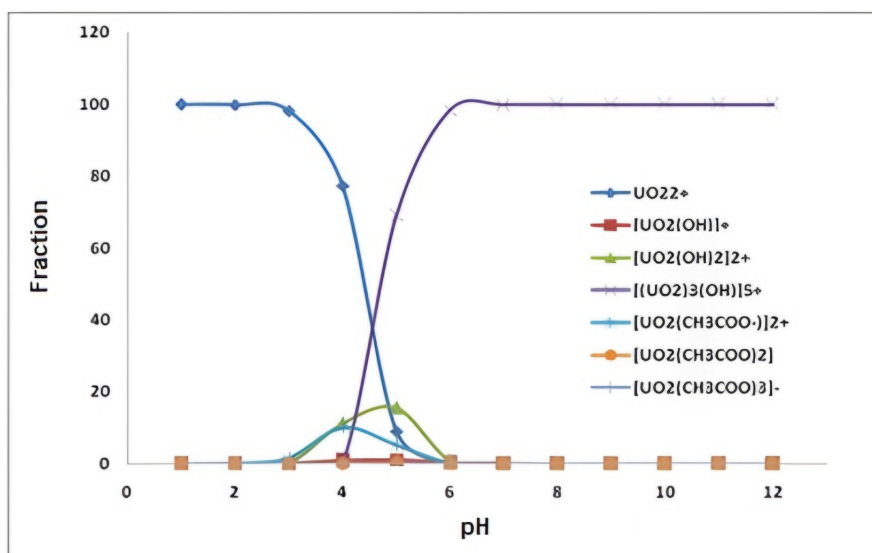


FIGURE 6.1 – Diagrammes de distribution de l'uranyle (0,4 mM) à l'aide du programme CHEAQS.

Selon la définition de Pearson des « acides durs », les ions uranyles (UO_2^{2+}) sont classés comme tels. En conséquence, ils réagissent plus favorablement avec les « bases dures » qui sont les ligands aux atomes qui donnent des électrons, comme l'oxygène ou le fluor. Ainsi, l'interaction avec les ligands oxygénés domine la chimie de la complexation d'uranium en solution aqueuse. La majorité de l'uranium en solution aqueuse et dans des conditions contenant de l'oxygène se trouve dans l'état d'oxydation +6. L'uranium est présent dans l'eau pure avec un pH acide et de faibles concentrations sous forme UO_2^{2+} . Une augmentation du pH entraîne l'apparition de formes hydroxylées comme : $[UO_2(OH)]^+$, $UO_2(OH)_2$, $[UO_2(OH)_3]^-$ et $[UO_2(OH)_4]^{2-}$ comme le montre la figure 6.1 [35].

6.3 Dosage de l'ion Uranyle UO_2^{2+}

Différentes concentrations en $[UO_2^{2+}]$ ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage correspondant. Les absorbances mesurées par spectrophotométrie UV-Visible sont illustrées dans la courbe d'étalonnage représenté dans la figure 6.2 . Et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant l'Arsénazo (III). La courbe est linéaire dans l'intervalle de concentrations choisies et donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

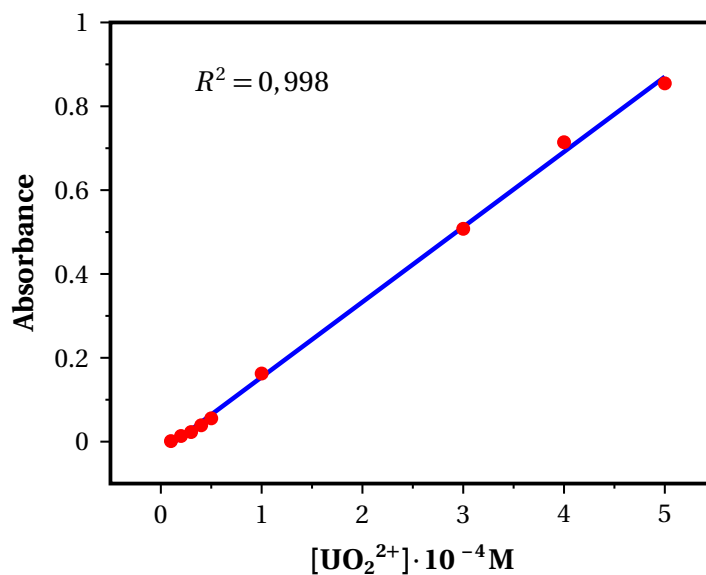


FIGURE 6.2 – Courbe d'étalonnage du cation (UO_2^{2+}).

L'équation de régression et le coefficient de corrélation (R^2) de la droite d'étalonnage.

$$Abs = 1791[UO_2^{2+}] - 0,0251 \quad (6.1)$$

Avec $R^2 = 0,998$

6.4 Etude du point de trouble sous chauffage classique

La méthode d'extraction par point de trouble du soluté est significativement affectée par la température. La concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif non ionique (alcool polyéthoxylé) diminue à des températures élevées. En effet, cela le fait devenir hydrophobe en raison de la déshydratation des oxygènes d'éther [18].

La température de trouble du tensioactif change lorsque des additifs sont ajoutés au système binaire (tensioactif/eau). Selon les circonstances, l'additif modifiera principalement la structure de l'eau et / ou interagira avec les agrégats micellaires [36].

6.4.1 Effet de la quantité du tensioactif non ionique

Il convient de noter que les valeurs exactes du point de trouble peuvent varier en fonction de nombreux facteurs tels que la concentration du tensioactif, la présence d'électrolytes, la température et la méthode de mesure utilisée.

◆ Premier tensioactif non ionique : Triton X-100

La figure 6.3 montre la dépendance du point de trouble en fonction de la concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100).

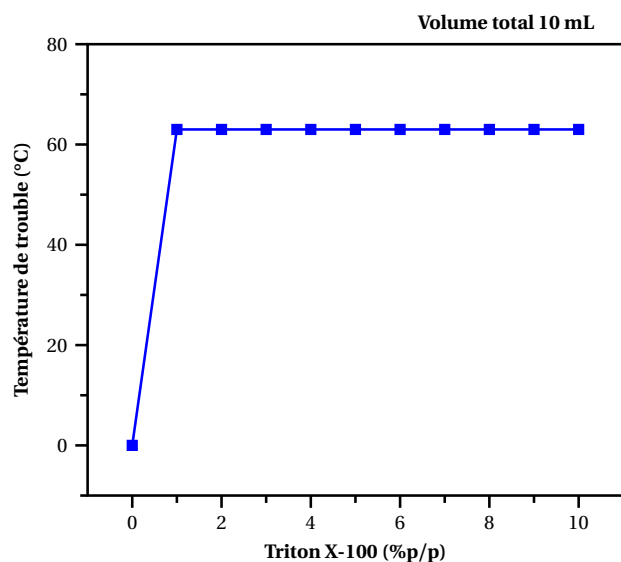


FIGURE 6.3 – Effet du taux de Triton X-100 sur la température du point de trouble en solution aqueuse.

D'après cette figure, la température du point de trouble de Triton X-100 est constante, quelle que soit la quantité de tensioactif non ionique (Triton X-100) employée, et est de 63 °C. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par Semmoud et al [37].

L'interaction attractive entre les micelles dans ce régime dilué conduit principalement à une séparation de phases [18].

◆ Deuxième tensioactif non ionique : Tween 40

Le deuxième tensioactif choisi est le Tween 40. Son point de trouble (CPT) a été étudié. L'effet de l'augmentation de la quantité de tensioactif non ionique (de 1 à 10 % p/p) a révélé trois étapes (Fig 6.4).

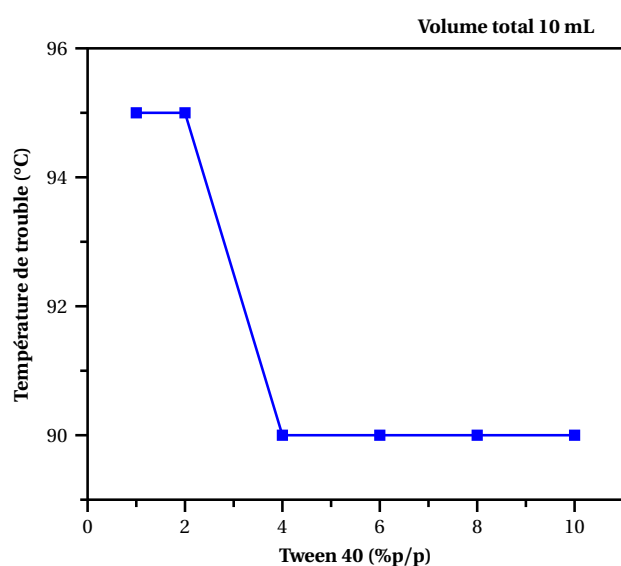


FIGURE 6.4 – Effet du taux de Tween 40 sur la température du point de trouble en solution aqueuse.

Deux étapes de température de point de trouble stable (CPT) de 1 % à 2 % de Tween 40 à 95 °C et de 4 % à 10 % de Tween 40 à 90 °C séparées par une baisse de température de 95 à 90 °C en augmentant la quantité de Tween 40 de 2 % à 4 %. Ce résultat est en accord avec les travaux d'Oukebdane et al [27].

◆ **Détermination de la température du point de trouble du Triton X-100 / Tween 40**

Étant donné que la plupart des tensioactifs non ioniques commerciaux sont polydispersés, il est intéressant de mesurer le point de trouble d'un mélange d'une classe spécifique non ionique.

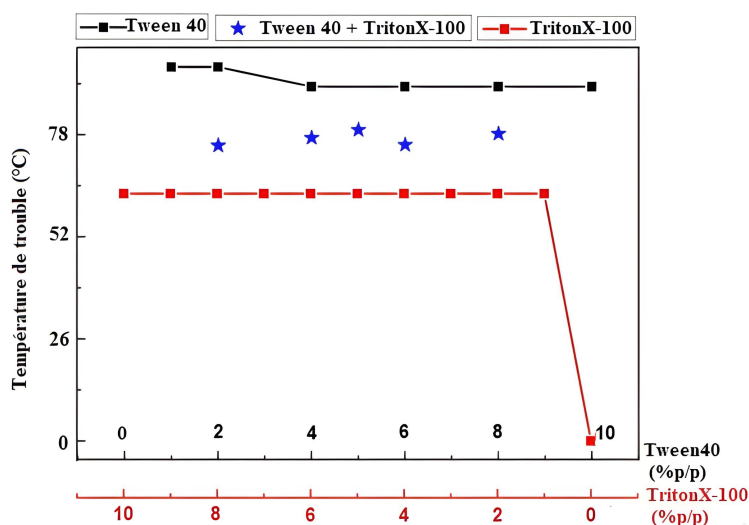


FIGURE 6.5 – Influence du tensioactif non ionique Triton X-100 / Tween 40 sur la température du point de trouble.

Le point de trouble pour une solution diluée d'un mélange de tensioactifs non ioniques se situe généralement quelque part entre les points de trouble des deux composants non ioniques du mélange [38]. Les points de trouble des solutions mélangées des tensioactifs non ionique Triton X-100 / Tween 40 sont représentés dans la figure 6.5.

6.4.2 Effet de la force ionique

L'ajout d'électrolytes peut accélérer la séparation des deux phases dans la méthode d'extraction par point de trouble [39]. Il a été signalé que l'effet de salting-out abaisse la température d'équilibre requise pour la séparation de phases et favorise la déshydratation du groupe éthoxy à la surface externe des micelles [40, 41].

Différents sels (de sodium et de potassium) sont utilisés pour étudier l'effet de la force ionique sur température du point de trouble (CPT). À cet égard, plusieurs expériences ont été effectuées avec des taux massiques (1-10 % p/p) de divers sels : $NaCl$, Na_2SO_4 , $C_2H_3NaO_2$, $Na_2S_2O_3$, KBr , KNO_3 dans des solutions du Triton X-100 (8%) / Tween 40 (2%).

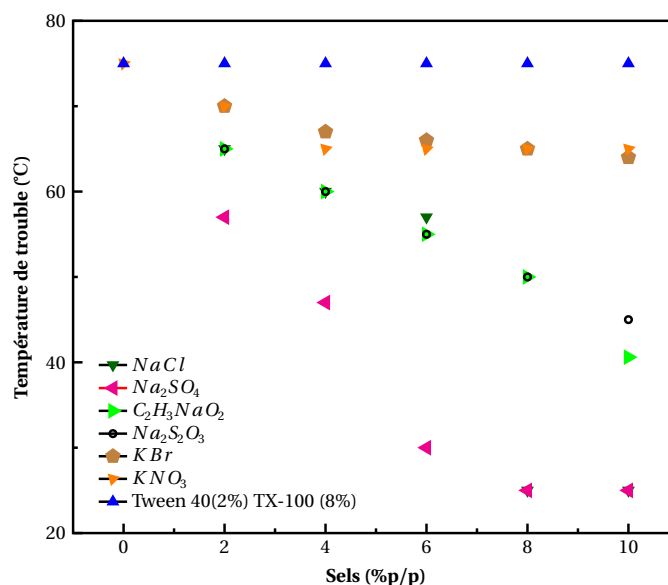


FIGURE 6.6 – Effet du taux de différents sels sur la température du trouble Triton X-100 (8 %) et Tween 40 (2%).

Les résultats sont illustrés dans la figure 6.6. Son analyse démontre que la force ionique a un impact significatif sur le point de trouble (CPT). Différentes influences des ions salins sur la modification des propriétés du solvant d'eau peuvent être la source des résultats. Avec KNO_3 et KBr , il n'y a pas de diminution perceptible du CPT. Cependant, une petite quantité de sulfate de sodium peut abaisser la température du point de trouble de 75 °C à 25 °C. L'ajout de sels de sodium diminue la capacité de l'eau à solvater le surfactant et provoque la déshydratation des micelles. En conséquence, à mesure que la concentration de sel augmente, le nombre d'agrégations et l'environnement hydrophobe de la micelle augmentent également. En termes de libération, le Na_2SO_4 divalent au sel est plus efficace que le $NaCl$ monovalent. Selon la figure 6.6, il est évident que le Na_2SO_4 abaisse le CPT à température ambiante en provoquant la déshydratation des liaisons oxyde d'éthylène et en empêchant la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la tête polaire du tensioactif, en raison de la solvatisation d'ions [42]. Cette activité est connue sous le nom de (Salting Out) [43, 44].

6.5 Méthodologie des plans d'expériences

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour déterminer les performances de l'extraction [45, 46]. Dans notre étude, une série de 27 tentatives a été réalisée selon un plan factoriel 3^3 , en faisant varier trois variables clés : à savoir la valeur du pH (X_1), la force ionique (X_2) et la concentration initiale d'uranyle (X_3). Trois niveaux de variation pour chaque paramètre ont été pris en compte, comme résumé dans le tableau 6.1. Les modèles créés nous ont permis de prédire les performances de l'extraction. Les plans d'expériences permettent d'organiser plus efficacement les essais qui accompagnent la recherche scientifique

ou les études industrielles [47].

La relation qui lie ces trois paramètres $X = f(\text{pH}, \% \text{ massique de } \text{Na}_2\text{SO}_4, [\text{UO}_2^{2+}])$, 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. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable P, S, C en variables réduites (X_1, X_2, X_3) en utilisant les relations de conversion suivantes :

$$X_1 = \frac{\text{pH}_i - (\text{pH}_{i\max} + \text{pH}_{i\min})/2}{(\text{pH}_{i\max} - \text{pH}_{i\min})/2} \quad (6.2)$$

$$X_2 = \frac{S - (S_{\max} + S_{\min})/2}{(S_{\max} - S_{\min})/2} \quad (6.3)$$

$$X_3 = \frac{C - (C_{\max} + C_{\min})/2}{(C_{\max} - C_{\min})/2} \quad (6.4)$$

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

TABLE 6.1 – Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle.

Facteur	Symbole	Variable réduite	Valeur de la variable réelle		
			Minimum	Moyenne	Maximum
<i>pH</i>	P	X_1	3	4,5	6
Na_2SO_4 (% p/p)	S	X_2	8	9	10
$[\text{UO}_2^{2+}] \cdot 10^{-4}$ (mol.L ⁻¹)	C	X_3	1	5,5	10

Ce plan est défini par un modèle mathématique polynomial reliant la réponse Y aux facteurs X_1, X_2, X_3 selon l'équation 6.5.

$$Y(\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 \quad (6.5)$$

Avec :

- ◆ Y est la réponse mesurée : rendement de l'extraction;
- ◆ X_1, X_2, X_3 : niveaux attribués aux facteurs 1, 2, 3;
- ◆ $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123}, a_{11}, a_{22}, a_{33}$: coefficients du modèle mathématique postulé, sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

6.5.1 Matrice d'expériences / plan d'expérimentation

Les résultats d'extraction sont exprimés en termes de rendement d'extraction de l'uranyle. La matrice des expériences et les résultats respectifs sont résumés dans le tableau 6.2. Il est nécessaire de convertir les variables standards en variables réelles.

TABLE 6.2 – Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranyle .

Essai	Paramètres			Variables réduites			Réponse
	pH _i	Na ₂ SO ₄ (% p/p)	[UO ₂ ²⁺] · 10 ⁻⁴ (mol · L ⁻¹)	X ₁	X ₂	X ₃	Rendement d'extraction (%)
1	3	8	1	-1	-1	-1	95,4
2	3	8	5,5	-1	-1	0	94,3
3	3	8	10	-1	-1	+1	85,9
4	3	9	1	-1	0	-1	76,5
5	3	9	5,5	-1	0	0	99,4
6	3	9	10	-1	0	+1	84,0
7	3	10	1	-1	+1	-1	91,1
8	3	10	5,5	-1	+1	0	89,9
9	3	10	10	-1	+1	+1	79,8
10	4,5	8	1	0	-1	-1	93,1
11	4,5	8	5,5	0	-1	0	94,8
12	4,5	8	10	0	-1	+1	85,4
13	4,5	9	1	0	0	-1	82,1
14	4,5	9	5,5	0	0	0	89,3
15	4,5	9	10	0	0	+1	86,8
16	4,5	10	1	0	+1	-1	80,3
17	4,5	10	5,5	0	+1	0	91,8
18	4,5	10	10	0	+1	+1	89,1
19	6	8	1	+1	-1	-1	97,3
20	6	8	5,5	+1	-1	0	95,7
21	6	8	10	+1	-1	+1	93,9
22	6	9	1	+1	0	-1	72,2
23	6	9	5,5	+1	0	0	96,3
24	6	9	10	+1	0	+1	83,8
25	6	10	1	+1	+1	-1	80,4
26	6	10	5,5	+1	+1	0	92,8
27	6	10	10	+1	+1	+1	84,4
(28,29,30) ^a	4,5	9	5,5	0	0	0	86,5/89,3/89,0

^a Trois tests supplémentaires au point central (0,0,0) pour le calcul des tests de Student et de Fisher.

6.5.2 Interprétation des résultats

Les estimations des effets principaux et des interactions ont été calculées. Les valeurs des coefficients représentés dans la figure 6.7 et le tableau 6.3 indiquent la signification de tous les effets.

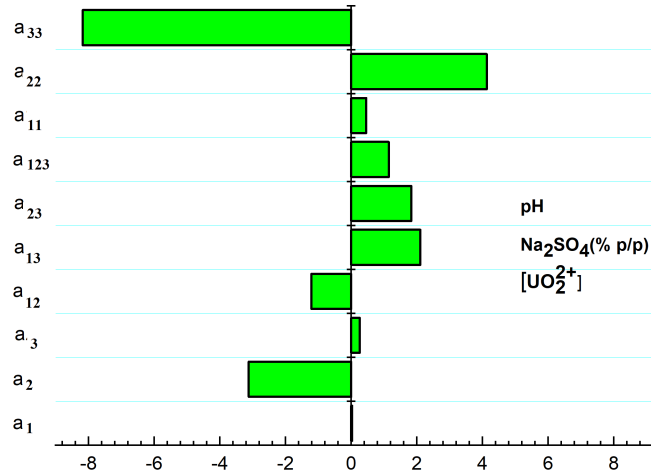


FIGURE 6.7 – Présentation graphique des coefficients d'extraction d'uranyle.

En remplaçant X_1, X_2, X_3 dans l'équation précédente on obtient :

$$Y(\%) = 90,76 + 0,031X_1 - 3,12X_2 + 0,263X_3 - 1,21X_1X_2 + 2,11X_1X_3 + 1,83X_2X_3 + 1,146X_1X_2X_3 + 0,46X_1^2 + 4,132X_2^2 - 8,179X_3^2 \quad (6.6)$$

On remarque que l'extraction de l'uranyle (VI) diminue avec la force ionique (X_2), l'interaction pH_i -Effet de sel (X_1X_2) et la concentration d'uranyle-Concentration d'uranyle (X_3^2). En revanche, elle augmente avec le pH_i (X_1), la concentration d'uranyle (X_3), ainsi que les interactions de premier degré : pH_i -Concentration d'uranyle (X_1X_3), Effet de sel-Concentration d'uranyle (X_2X_3), pH_i - pH_i (X_1^2), Effet de sel-Effet de sel (X_2^2), et l'interaction de deuxième degré pH_i -Effet de sel-Concentration d'uranyle ($X_1X_2X_3$).

TABLE 6.3 – Estimations des coefficients calculés.

Variable	Coefficient	Valeur
X_0	a_0	90,760
X_1	a_1	+0,031
X_2	a_2	-3,120
X_3	a_3	+0,263
X_1X_2	a_{12}	-1,210
X_1X_3	a_{13}	+2,110
X_2X_3	a_{23}	+1,830
$X_1X_2X_3$	a_{123}	+1,146
X_1^2	a_{11}	+0,460
X_2^2	a_{22}	+4,130
X_3^2	a_{33}	-8,179

6.5.3 Test de Student et analyse de la variance

Après avoir terminé les simulations sélectionnées, il est nécessaire d'analyser les résultats et de procéder à la validation des modèles. Le modèle est une régression polynomiale de la sortie exprimée en fonction des facteurs. Pour estimer la valeur de l'erreur moyenne sur chaque coefficient, trois expériences supplémentaires au point central (0, 0, 0) sont nécessaires. Nous avons répété l'expérience au point central trois fois en utilisant le test de Student au seuil $(1 - \alpha)$ avec $\alpha = 0,05$, pour estimer l'erreur expérimentale sur nos résultats. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.4.

TABLE 6.4 – Analyse de la variance.

Caractéristiques	Symbole/équations	Valeurs
Nombre de paramètres	P	3
Numéro de niveau	L	3
Nombre d'essais expérimentaux	N	27
Nombre de tests au point (0,0,0)	n	3
Modèle de variance	ν	2
Le rendement moyen à (0,0,0)	$Y_0 = \sum Y_{0i}/3$	88,3
Variance aléatoire	$S^2 = \sum (Y_{0i} - Y_0)^2 / \nu$	2,34
La racine carrée de la variance	S	1,53
Facteur de risque (choisi arbitrairement)	α	0.05(95%) ^a
Facteur t-test de Student	t_ν	4,3 ^b
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	$\Delta a_i = \pm t_{\nu, \alpha/2} S / N^{0.5}$	$\pm 1,26$
Nombre de coefficients restants	R	6 ^c
Réponse du modèle au (0,0,0)	$a_0(y_{000})$	90,76
Écart sur rendement moyen	$d = y_0 - y(0,0,0) = y_0 - a_0$	2,50
Le rendement moyen de 27 essais	$y_m = \sum y_i / 27$	88,4
Variance résiduelle	$S_r^2 = \sum (y_i - y_m)^2 / (N - R)$	59,83
Degré de liberté	ν_1	2
Degré de liberté résiduelle	ν_2	5
Test observé de Fisher	$F_{obs} = S_r^2 / S^2$	25,51
Loi de Fisher-Snedecor	F_α, ν_1, ν_2	5,78 ^d

^a $\alpha = 5\%$ a été arbitrairement choisi. Dans ce cas, une confiance de 95% peut être satisfaisante.

^b Tables de Student avec deux degrés de liberté à une fiabilité de 95% $t_{crit}(2; 0.05)$.

^c Après suppression des coefficients les moins significatifs.

^d Voir les tableaux Fisher-Snedecor.

La variance σ pour les trois expériences répétées est égale à 2,34. Le test de Student est évalué à 1,26; par conséquent, on néglige tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à 1,26. Ainsi, l'équation avec les variables codées devient :

$$Y(\%) = 90,76 + 3,12X_2 + 2,11X_1X_3 + 1,83X_2X_3 + 4,132X_2^2 - 8,179X_3^2 \quad (6.7)$$

Avec les variables réelles devient :

$$Y(\%) = 90,76 + 3,12S + 2,11PC + 1,83SC + 4,132S^2 - 8,179C^2 \quad (6.8)$$

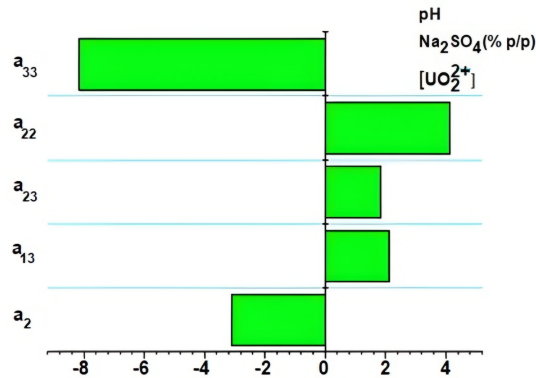


FIGURE 6.8 – Présentation graphique des coefficients d’extraction d’uranyle par point de trouble après l’équation retenue.

D’après le modèle présenté ci-dessus, il apparaît que seules l’interaction pH_i -Concentration d’uranyle (X_1X_3), l’interaction effet de sel -concentration d’uranyle (X_2X_3) ainsi que effet de sel-effet de sel (X_2^2) qui ont un effet positif sur l’extraction, tandis que l’effet de sel (X_2) et l’effet du premier degré effet Concentration d’uranyle-Concentration d’uranyle(X_3^2) ont un effet négatif sur l’extraction d’uranyle.

De plus, le test de Fisher a été appliqué pour vérifier si le modèle calculé est valide dans la gamme de paramètres examinée. Les calculs ont montré que la valeur observée du test de Fisher (25,51) est supérieure à la valeur critique (5,78), ce qui indique que le modèle peut être appliqué dans toute la plage de paramètres étudiée.

6.5.4 Interprétation des interactions

L’interaction entre le pH et la concentration d’uranium (VI) (X_1X_3), ainsi que l’interaction entre la concentration de Na_2SO_4 (p/p %) et la concentration d’uranium (VI) (X_2X_3), sont représentées aux figures 6.9 et 6.10. Comme on peut le voir sur la figure 6.9, pour l’interaction (X_1X_3), avec les niveaux (1) et (-1) appliqués simultanément pour chaque facteur, une extraction élevée d’uranium de 84,70% est observée.

De plus, la figure 6.10 montre une extraction encore plus élevée de 91,67% pour l’interaction (X_2X_3), avec les valeurs (-1) et (-1) pour chaque facteur.

TABLE 6.5 – Coefficients du modèle et leurs effets correspondants sur le rendement d'extraction de UO_2^{2+} (VI).

Variable	Modèle		Effet prévu sur le rendement d'extraction
	Coefficient	Valeur	
$X_0 = 1$	a_0	90,76	Capacité d'extraction élevée de l'uranium (VI)
X_2	a_2	-3,12	Faible effet individuel néfaste de X_2
X_1X_3	a_{13}	+2,11	(++) Interaction binaire favorable de X_1 et X_3
X_2X_3	a_{23}	+1,83	(++) Interaction binaire favorable de X_2 et X_3
X_2^2	a_{22}	+4,13	(++) Interaction quadratique favorable de X_2
X_3^2	a_{33}	-8,17	(- -) Maximum léger et plat par rapport à X_3

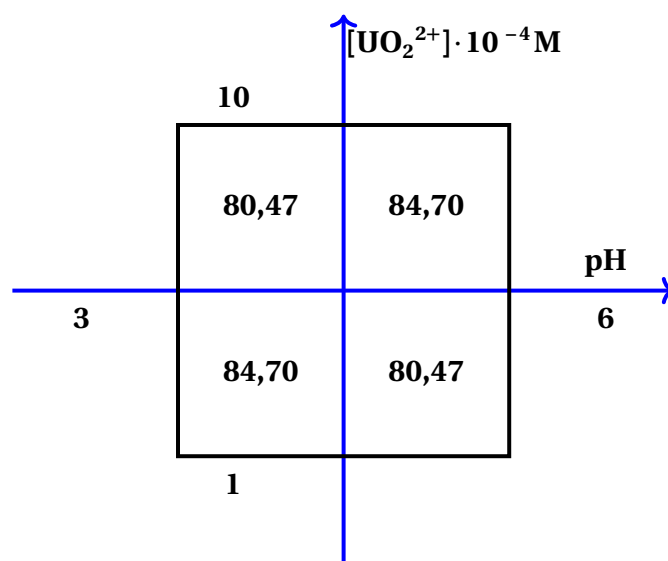


FIGURE 6.9 – Interaction factorielle entre le pH et concentration d'uranyle $[UO_2^{2+}](X_1X_3)$.

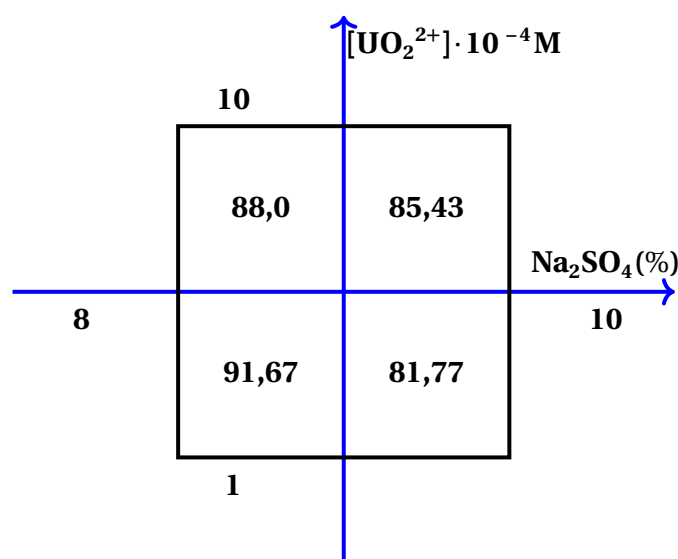


FIGURE 6.10 – Interaction factorielle entre la force ionique et la concentration d'uranyle $[UO_2^{2+}](X_2X_3)$.

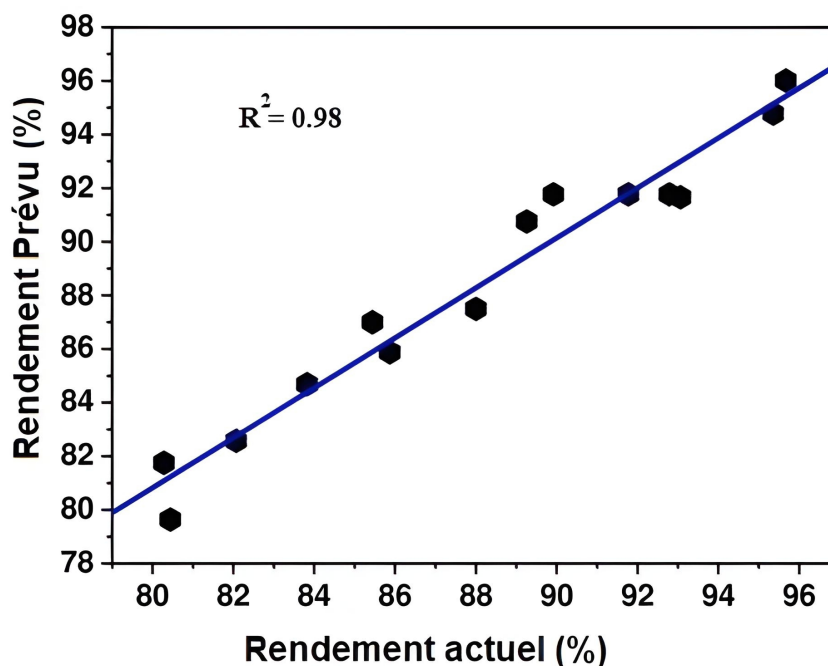


FIGURE 6.11 – Les rendements actuels et prévus de l'extraction de l'uranium (VI).

La figure 6.11 montre la relation entre les valeurs prévues et les valeurs actuelles de l'élimination de l'uranium (VI) à partir de solutions en utilisant des tensioactifs non ioniques et un mélange d'agent extracteur chélatant lipophile D2EHPA/BMIMMeSO₄. Les données actuelles sont les mesures initiales de la concentration d'uranyle dans la solution qui ont été estimées expérimentalement à l'aide de l'équation 2.1.

Les valeurs prévues ont été générées en utilisant l'équation 6.6. La valeur assez modérée du coefficient de corrélation $R^2(0,9800)$ a été obtenue entre la réponse expérimentale et prévu (figure 6.11). Cela pourrait être dû à couvrir un large éventail de variables de processus dans un nombre limité d'expériences et / ou de contribution de termes non significatifs dans l'équation de l'équation 6.6.

6.5.5 Réponses de surface

Afin de visualiser l'effet combiné des facteurs (P, S, C) sur l'extraction, nous avons étudié la représentation tridimensionnelle du rendement en fonction de ces trois facteurs. Cette approche nous permet d'observer plus clairement l'influence simultanée de deux facteurs sur l'extraction. Les graphiques pour quelques systèmes exemples sont présentés dans les figures 6.12, 6.13 et 6.14.

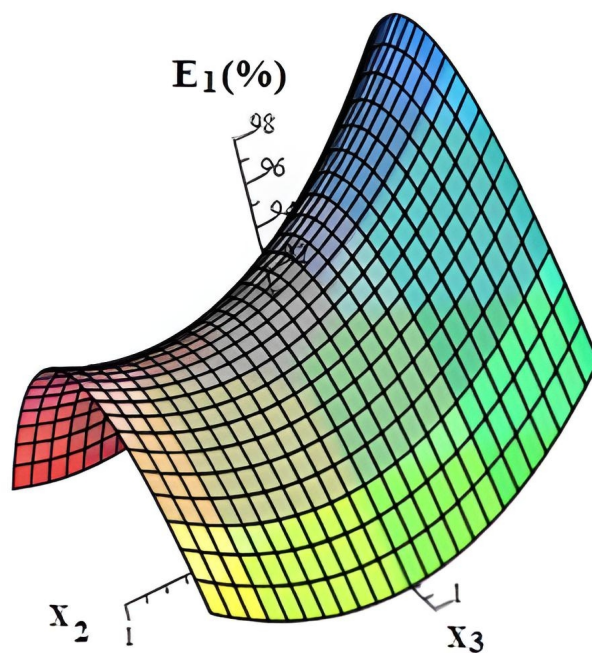


FIGURE 6.12 – Représentation 3D de l'extraction du rendement (%) de l'uranium (VI) à un pH fixe.

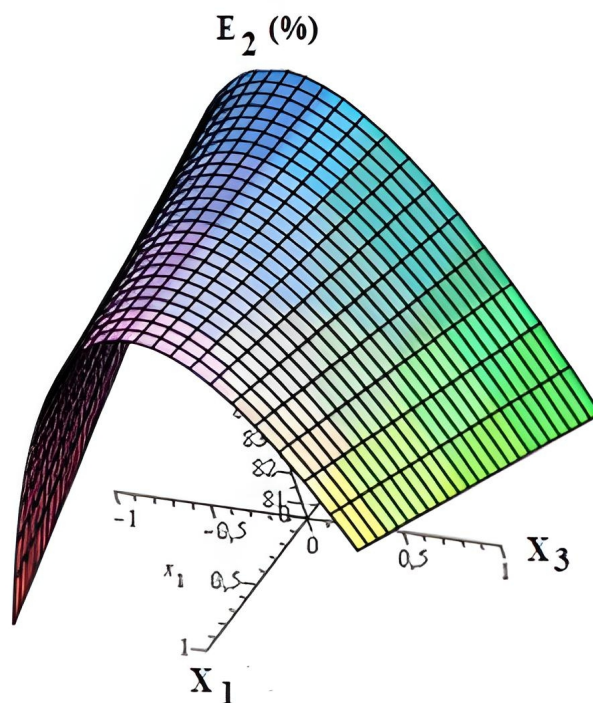


FIGURE 6.13 – Représentation 3D du rendement d'extraction (%) de l'uranium (VI) à Na_2SO_4 fixe (p/p %).

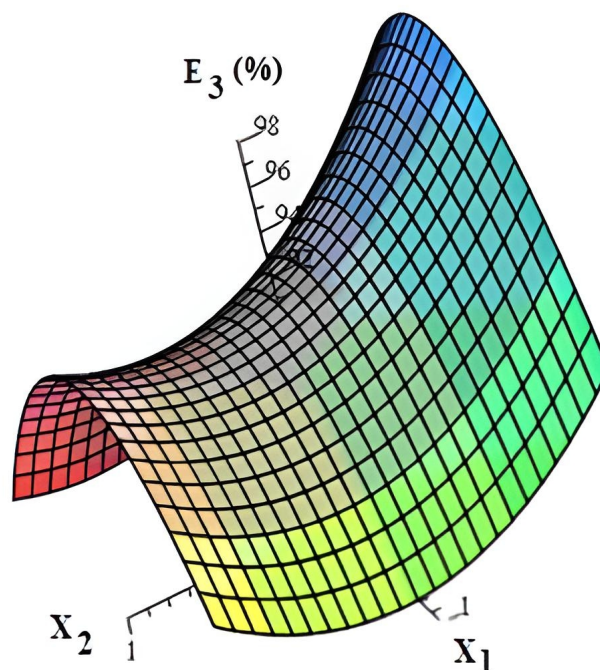


FIGURE 6.14 – Représentation 3D du rendement d'extraction (%) de l'uranium (VI) à une concentration fixe d' UO_2^{2+} .

6.6 Extraction du bleu de bromophénol par point de trouble

Dans cette deuxième partie de la thèse, nous avons étudié l'extraction du colorant Bleu de bromophénol par la méthode du point de trouble. L'approche utilisée comprenait une étude paramétrique approfondie, ainsi que l'utilisation des plans d'expériences de Taguchi, pour optimiser les paramètres du processus et en améliorer les performances.

L'étude paramétrique a consisté à analyser l'effet de différents paramètres sur les résultats de l'extraction. Parmi ces paramètres figuraient la concentration du Bleu de bromophénol, le pH de la solution, la concentration de l'agent extractant (Aliquat 336), le temps d'extraction, ainsi que l'effet du sel.

Les données expérimentales ont été analysées en utilisant les méthodes statistiques de Taguchi, telles que l'analyse des valeurs moyennes et l'analyse de variance (ANOVA). Ces analyses ont permis de déterminer les effets significatifs des différents paramètres sur les réponses mesurées, telles que le rendement d'extraction. Grâce à ces analyses, nous avons pu identifier les combinaisons de paramètres qui optimisent les performances de l'extraction.

6.6.1 Effet de la concentration de l'extractant Aliquat 336

Le choix de l'agent transporteur est un critère déterminant dans le processus d'extraction. En effet, l'agent extractant utilisé est l'Aliquat 336. Nous avons étudié l'effet de sa concentration en la faisant varier de 0,12 M à 1,23 M.

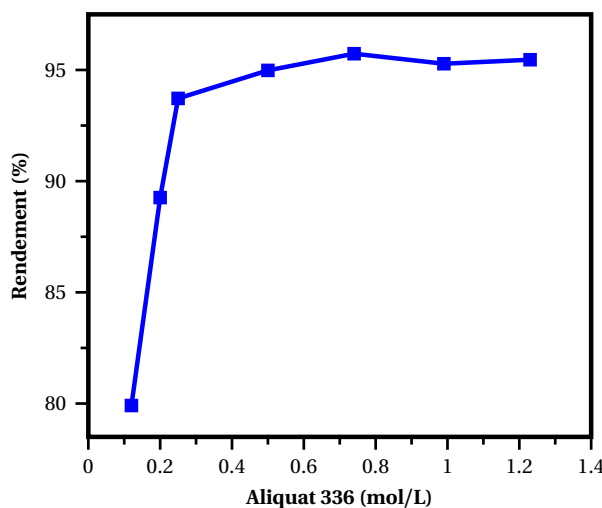


FIGURE 6.15 – Evolution du rendement d'extraction en fonction des concentrations d'Aliquat 336.

La figure 6.15 présente les résultats de cette étude et illustre l'influence de la concentration de l'Aliquat 336 sur le rendement d'extraction. On observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'Aliquat 336. De plus, il est constaté qu'à de faibles concentrations ($[Aliquat\ 336] = 0,1\ M$), il n'y a pas d'extraction significative. La meilleure extraction est obtenue avec une concentration de 0,74 M d'Aliquat 336, atteignant un rendement de 95,73 %.

6.6.2 Effet de la force ionique

L'effet des sels ajoutés a été étudié en maintenant le taux massique de Triton X-100 à 2% tout en variant les sels à un taux massique de 5%. Les résultats sont présentés dans la figure 6.16.

En analysant le graphique, on peut conclure que les sels ont une influence significative sur le rendement d'extraction, dans l'ordre suivant : $Na_2SO_4 > KNO_3 > NaCl > KBr$. Cela signifie que la présence de Na_2SO_4 a l'effet le plus prononcé sur le rendement d'extraction, suivi de KNO_3 , $NaCl$ et de KBr .

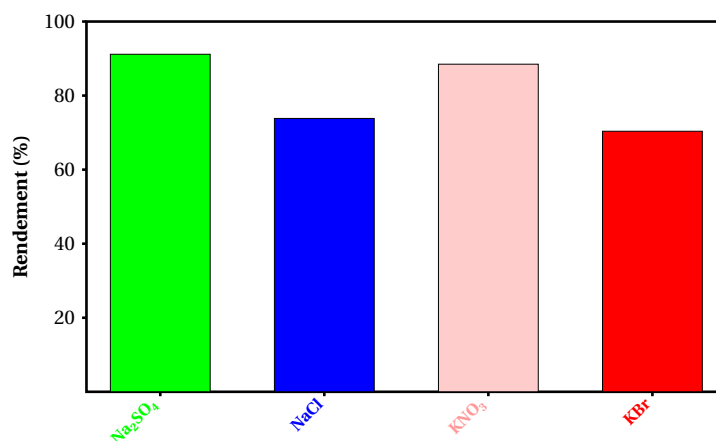


FIGURE 6.16 – L'effet de différents sels sur le rendement d'extraction de BBP.

6.6.3 Effet du sel Na₂SO₄

L'extraction d'un colorant à partir d'une solution réelle peut être affectée par des sels en tant qu'éléments interférents. Les sels présents dans la phase aqueuse peuvent influencer la force ionique de la solution, ce qui peut affecter l'efficacité de l'extraction. Dans le cadre de cette étude, nous avons spécifiquement examiné l'effet de la nature du sel ajouté dans le système. Les paramètres expérimentaux fixés comprenaient un taux massique de Triton X-100 de 0,2%, une concentration d'Aliquat 336 de 0,12 M et l'utilisation d'une solution mère de BBP avec une concentration de 10⁻⁴ M. Pour les expériences, nous avons utilisé du sulfate de sodium comme électrolyte, en variant sa masse de 0,2 à 0,5 g.

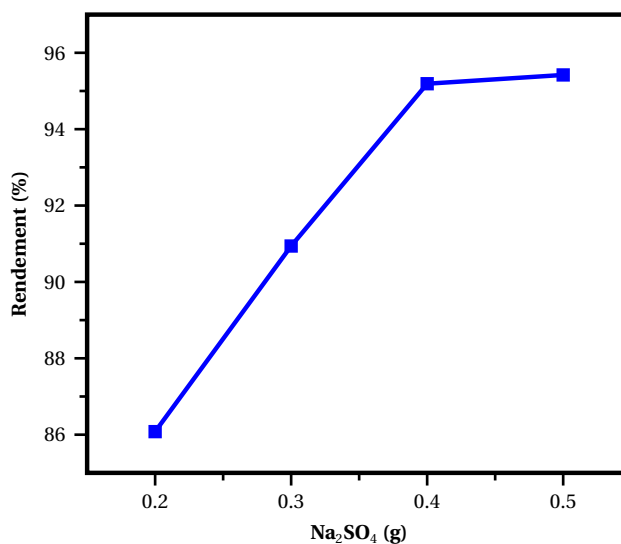


FIGURE 6.17 – Effet de la quantité de Na₂SO₄ ajoutée sur le rendement d'extraction de BBP.

La figure 6.17 illustre une tendance à l'augmentation du rendement d'extraction lorsque la quantité de Na₂SO₄ passe de 0,2 à 0,5 g. Cependant, une quantité supérieure à 0,5 g a entraîné la coagulation de notre échantillon, ce qui a eu un impact négatif sur le rendement

d'extraction. Les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction atteint son maximum de 95,42% lorsque la masse de Na_2SO_4 est de 0,5 g.

6.6.4 Détermination du point de charge nulle (PZC ou PCN)

Pour déterminer le point de charge nulle du BBP, des expériences ont été menées pour mesurer la charge électrique de sa surface à différents pH. Le pH a été ajusté en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1 M pour obtenir une gamme de valeurs de pH de 1 à 12. La courbe obtenue, représentant la variation de ΔpH (différence entre pH final et pH initial) en fonction de pH_i (pH initial), permet de déterminer le point de charge nulle en identifiant l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses [48].

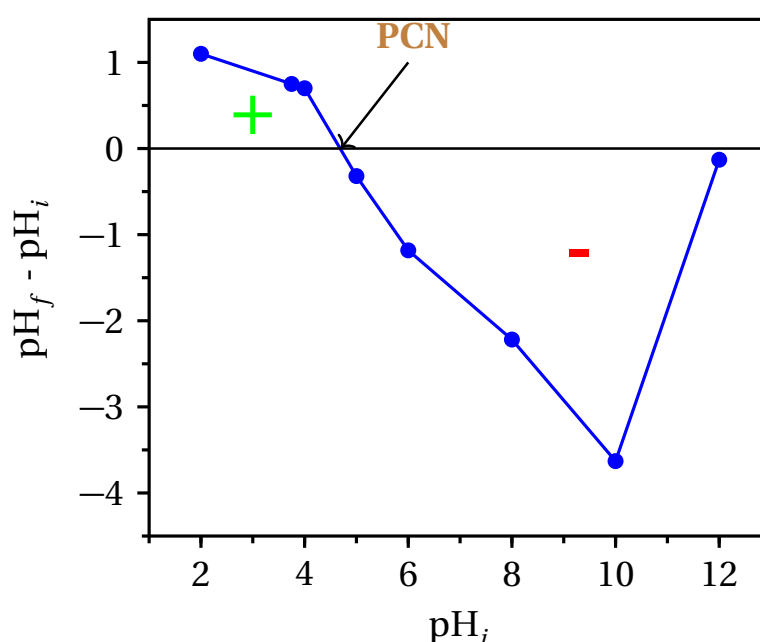


FIGURE 6.18 – Point de charge nulle.

Le point de charge nulle (PCN) du BBP, correspondant au pH auquel la surface est électriquement neutre, a été déterminé. Lorsque le pH est inférieur à ce point, la surface du BBP acquiert une charge positive, ce qui indique une prédominance des ions H^+ à la surface. En revanche, lorsque le pH est supérieur au point de charge nulle, le BBP devient chargé négativement, suggérant une prédominance des ions OH^- . La figure 6.18 illustre ce point de charge nulle, qui est égal à 4,6.

6.6.5 Effet de pH

Le pH a un impact significatif sur le processus d'extraction, jouant un rôle essentiel dans l'affinité des composés à extraire envers les agrégats micellaires. Ainsi, le pH est un facteur

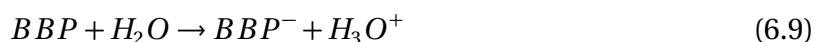
critique dans l'extraction du colorant, car le succès de cette extraction dépend étroitement de la forme ionisée du colorant et, par conséquent, du pH de la solution.

Le comportement des acides faibles dans les solutions aqueuses est largement déterminé par le pH du milieu. À différents pH, ces acides peuvent exister sous forme neutre ou ionisée, ce qui souligne le rôle crucial du pH dans leur dissociation. Cette dissociation se produit à un pH spécifique, correspondant au pK_a , la constante d'acidité.

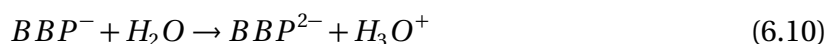
Le BBP, en tant que colorant diacide faible, présente deux constantes d'acidité : $pK_{a_1} = 3$ et $pK_{a_2} = 4,6$. Ces valeurs indiquent les pH auxquels le BBP subit des dissociations et passe d'une forme neutre à une forme ionisée [49].

En milieu fortement acide, le BBP perd sa nature acide et sa forme neutre prédomine, ce qui correspond à la réaction inverse de sa dissociation.

À un pH de 3, qui correspond au pK_{a_1} , le BBP subit une déprotonation selon la réaction :



À un pH de 4,6; qui correspond au pK_{a_2} , une deuxième déprotonation se produit, favorisant la formation de l'anion BBP^{2-} . La réaction peut être représentée comme suit :



Lorsque des tensioactifs non ioniques et ioniques coexistent dans un milieu, ils peuvent interagir de manière synergique pour offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires. Cette interaction se manifeste généralement par la formation d'associations spécifiques et de nouvelles structures, connues sous le nom de micelles mixtes. Les micelles mixtes sont utilisées dans de nombreuses formulations industrielles, car elles permettent de tirer parti des caractéristiques individuelles uniques de chaque tensioactif.

La figure 6.19 illustre la structure des agrégats micellaires, qui se composent d'un noyau hydrophobe et d'une surface micellaire composée à la fois de groupes polaires neutres et chargés [50, 51].

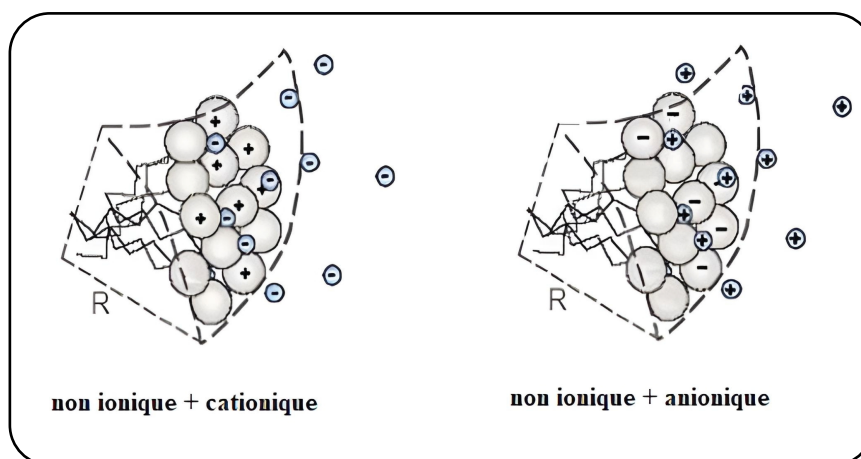


FIGURE 6.19 – Micelles mixtes.

L'extraction du colorant *BBP* a été réalisée à partir de solutions ayant une concentration constante de 10^{-4} M, avec des valeurs de pH initial (pH_i) différentes obtenues en ajoutant de l'acide chlorhydrique (*HCl*) ou d'hydroxyde de sodium (*NaOH*). Les extractions ont été effectuées sur une plage de pH allant de 2 à 12.

Pour cette extraction, un tensioactif non ionique Triton X-100, et un liquide ionique Aliquat 336, ont été utilisés comme agent extractant. Lorsque le liquide ionique est mélangé avec le Triton X-100, cela a conduit à la formation de micelles mixtes avec l'apparition de charges positives. Ces charges positives renforcent les forces de répulsion entre les micelles, ce qui les rend plus hydrophiles [52].

Les micelles mixtes se forment grâce aux interactions par liaisons hydrogène entre le tensioactif non ionique (TA) et le liquide ionique (LI). Lors du processus d'extraction du *BBP*, le colorant se complexifie avec les micelles mixtes formées (Fig 6.20) [10, 51].

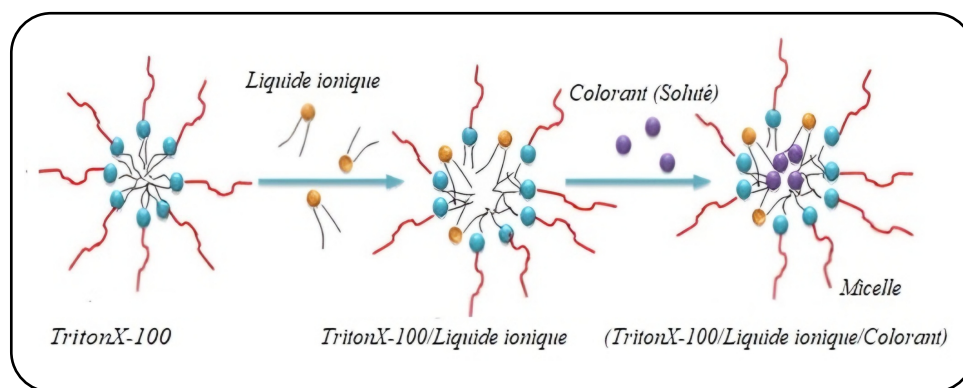


FIGURE 6.20 – Mécanisme d'extraction du colorant par les micelles mixtes.

L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction du *BBP* a été réalisée, et les résultats sont résumés dans la figure 6.21. Cette figure illustre la variation du rendement d'extraction en fonction du pH initial. On observe les points suivants :

- Une faible augmentation du rendement d'extraction dans un milieu acide (pH de 2 à 4), cette augmentation se stabilise à environ 99 % lorsque le pH atteint 4.

Dans cet intervalle de pH (2 à 4), notre colorant se trouve dans sa forme neutre. Nous pouvons conclure que son piégeage dans les agrégats micellaires formés est réalisé grâce à sa solubilisation dans la structure des micelles, en particulier grâce aux liaisons hydrogènes formées entre les groupes hydroxyles du *BBP* et les chaînes d'oxyde d'éthylène du tensioactif non ionique. Cette observation est cohérente avec les travaux précédents menés par L. Nogueira Duarte et H. Benkhedja sur d'autres composés organiques et dans des systèmes micellaires similaires [50, 52].

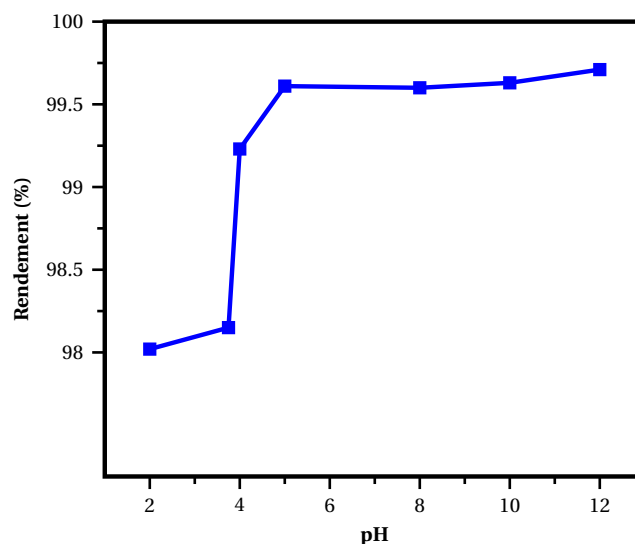


FIGURE 6.21 – Evolution du rendement d'extraction de BBP en fonction du pH.

- À un pH supérieur à 4, le colorant subit une ionisation, conduisant à la formation des ions BBP^- et BBP^{2-} . Ces ions montrent une forte affinité avec les micelles mixtes, résultant de la combinaison du tensioactif non ionique (Triton X-100) et de l'extractant (Aliquat 336). Cette affinité accrue se traduit par une augmentation du rendement d'extraction, atteignant un maximum de 99,71%.

6.6.6 Effet de la concentration de BBP

Nous avons étudié l'impact de la concentration de BBP sur le rendement d'extraction, en faisant varier celle-ci de 10^{-5} à 10^{-3} mol/L. La figure 6.22 présente les résultats de cette étude et met en évidence l'influence de la concentration de BBP sur le rendement d'extraction.

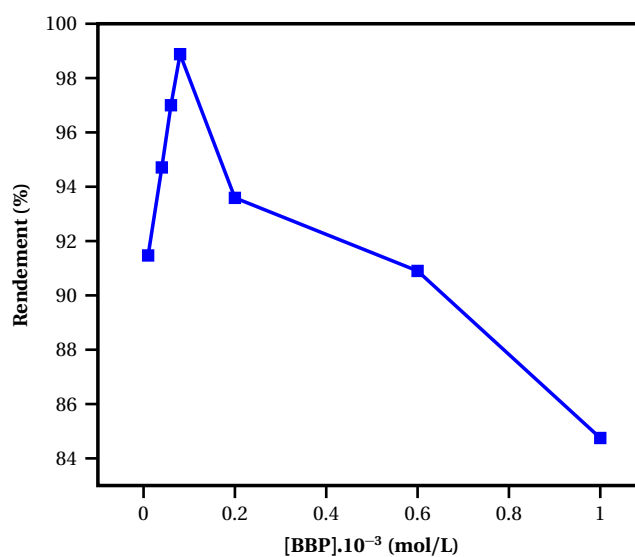


FIGURE 6.22 – Effet de la concentration de BBP.

Les résultats expérimentaux montrent que le rendement d'extraction du BBP augmente

de 91,47% à 98,88% lorsque la concentration passe de 10^{-5} à 10^{-4} mol/L. Au-delà de 10^{-4} mol/L, le rendement d'extraction diminue progressivement pour atteindre 84,75%.

6.6.7 Effet de temps

Le temps d'extraction de BBP est l'un des paramètres les plus importants. Il est étudié en variant le temps de repos de 5 à 270 minutes.

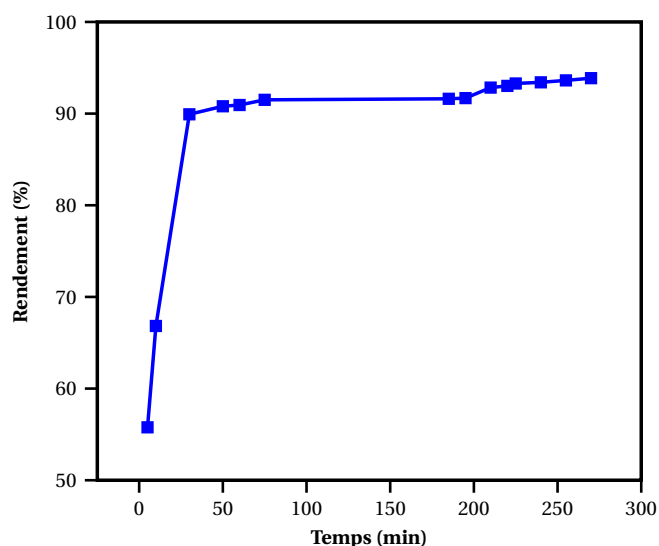


FIGURE 6.23 – Effet du temps.

La figure 6.23 présente la variation du rendement d'extraction en fonction du temps. Elle montre que l'extraction du BBP commence rapidement, avec 55,77% du BBP extrait dès la 5^{ème} minute. Le rendement optimal de 93,86% est atteint après 270 minutes.

6.7 Modélisation de l'extraction du Bleu de Bromophénol à l'aide des plans de Taguchi

La méthodologie de Taguchi a été utilisée pour optimiser statistiquement le processus d'extraction du bleu de bromophénol, en prenant en compte quatre facteurs expérimentaux et leurs niveaux, comme indiqué dans le tableau 6.6. Le nombre d'expériences nécessaires a été déterminé à partir de la conception de la matrice L_9 , illustrée dans le tableau 6.7. Cette approche permet d'explorer systématiquement les différentes combinaisons de niveaux des facteurs afin d'évaluer leur effet sur le processus d'extraction et de déterminer les conditions optimales.

TABLE 6.6 – Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation.

Niveau	Valeur codée	Facteurs			
		BBP (M)	Triton X-100 (% p/p)	Na ₂ SO ₄ (g)	Aliquat 336 (M)
Niveau bas	1	10 ⁻⁵	0,1	0,1	0,12
Niveau moyen	2	5,5.10 ⁻⁵	0,15	0,3	0,43
Niveau haut	3	10 ⁻⁴	0,2	0,5	0,74

6.7.1 Le rapport signal/bruit (S/B)

La méthode Taguchi utilise une mesure statistique de performance appelée rapport signal/bruit (S/B). Il existe différents types de rapports S/B en fonction de la réponse de performance souhaitée, notamment : nominal est le meilleur (nominal-the-better), plus petit est le meilleur (smaller-the-better) et plus grand est le meilleur (larger-the-better) [53, 54]. Pour maximiser l'extraction du bleu de bromophénol, la caractéristique "plus grand est le meilleur" (larger-the-better) a été utilisée. Le rapport signal/bruit est calculé selon l'équation suivante.

$$\frac{S}{B} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i^2} \right) \quad (6.11)$$

Avec :

- ◆ n : Nombre de répétitions de chaque expérience;
- ◆ E_i : Rendement d'extraction de BBP;
- ◆ \bar{E} : Rendement d'extraction moyen de BBP .

TABLE 6.7 – Facteurs et signaux respectifs aux bruits dans la conception de Taguchi L₉ en fonction de la réponse moyenne.

Modèle	Exp	BBP (M)	Triton X-100 (%p/p)	Na ₂ SO ₄	Aliquat 336 (M)	E ₁	E ₂	E ₃	\bar{E}	S/B
1	7	1	1	1	1	20,20	18,30	21,53	20,00	26,020
2	4	1	2	2	2	98,94	98,47	98,30	98,57	39,874
3	3	1	3	3	3	88,59	97,57	89,00	91,72	39,249
4	8	2	1	2	3	99,30	99,57	98,13	99,00	39,912
5	9	2	2	3	1	95,52	96,52	91,70	94,58	39,516
6	2	2	3	1	2	94,74	93,23	93,63	93,86	39,449
7	5	3	1	3	2	55,30	47,33	47,37	50,00	33,979
8	1	3	2	1	3	96,54	95,33	95,38	95,75	39,622
9	6	3	3	2	1	27,58	29,30	23,16	26,68	28,523

Le tableau 6.7 présente les paramètres contrôlables exprimés en valeurs codées, les résultats expérimentaux du rendement d'extraction de BBP par point de trouble, ainsi que les valeurs calculées du rapport S/B. Chaque expérience a été répétée trois fois dans des conditions identiques.

L'analyse des résultats montre que rendement d'extraction moyen de BBP est enregistrée dans l'intervalle des valeurs comprises entre (26,68 et 99,00%) et les valeurs du [S/B] sont comprises entre (26,02 et 39,912).

La valeur maximale du rendement et du rapport S/B est obtenue avec le niveau bas du Triton X-100, niveau moyen de la concentration de BBP et la masse de Na_2SO_4 ajoutée et niveau haut d'Aliquat 336.

6.7.2 Tableaux des réponses pour les rapports signal/bruit et les moyennes

L'effet d'un paramètre est défini comme la valeur de la différence entre la moyenne des rapports $(S/B)_m$ (signal sur bruit) et des moyennes des deux niveaux le plus petit i et le plus élevée j du paramètre. Mathématiquement, cela peut être exprimé par les relations suivantes :

$$\Delta(S/B)_m = [(S/B)_{mj}] - [(S/B)_{mi}] \quad \text{Avec } i < j \quad (6.12)$$

$$\Delta(\bar{E})_m = [\bar{E}]_{mj} - [\bar{E}]_{mi} \quad \text{Avec } i < j \quad (6.13)$$

TABLE 6.8 – Rapports $(S/B)_m$ et classement des paramètres pour l'extraction du BBP par point de trouble.

Niveau	[BBP] (M)	Triton X-100 (% p/p)	Na_2SO_4 (g)	Aliquat 336 (M)
1	35,04	33,30	35,03	31,35
2	39,62	39,67	36,10	37,77
3	34,04	35,74	37,58	39,59
Delta = $(S/B)_{mj} - (S/B)_{mi}$	5,58	6,37	2,55	8,24
Rang	3	2	4	1

Le rapport S/B est principalement influencé par la concentration d'Aliquat 336 (Delta = 8,24, Rang = 1), qui a l'effet le plus significatif. Ensuite, la concentration de Triton X-100 (Delta = 6,37, Rang = 2) a également un impact notable sur le rapport S/B. La concentration de BBP (Delta = 5,58, Rang = 3) suit ensuite, mais avec un effet légèrement moindre. Enfin, la quantité de sel de sulfate de sodium (Delta = 2,55, Rang = 4) a un impact relativement plus faible sur le rapport S/B.

TABLE 6.9 – Réponses pour les moyennes et classement des paramètres pour l'extraction du BBP par point de trouble.

Niveau	BBP (M)	Triton X-100 (% p/p)	Na ₂ SO ₄ (g)	Aliquat 336 (M)
1	70,10	56,33	69,87	47,09
2	95,81	96,30	74,75	80,81
3	57,48	70,75	78,77	95,49
Delta = $\bar{E}_{mj} - \bar{E}_{mi}$	38,34	39,97	8,90	48,40
Rang	3	2	4	1

La concentration d'Aliquat 336 (Delta = 48,40, Rang = 1) exerce l'effet le plus important sur la moyenne. Elle est suivie par la concentration de Triton X-100 (Delta = 39,97, Rang = 2), qui a également un impact significatif. Ensuite, la concentration de BBP (Delta = 38,34, Rang = 3) suit avec un effet légèrement moindre. Enfin, la quantité de sel de sulfate de sodium (Delta = 8,90, Rang = 4) a un impact relativement plus faible sur la moyenne.

6.7.3 Analyse des effets moyens des niveaux des facteurs

Les diagrammes des effets principaux permettent d'illustrer l'influence de chaque facteur sur la caractéristique de réponse (rapport S/B et moyennes). Un effet principal est observé lorsque les différents niveaux d'un facteur ont un impact distinct sur la caractéristique. En comparant les pentes des droites, nous pouvons évaluer l'importance relative des effets des facteurs.

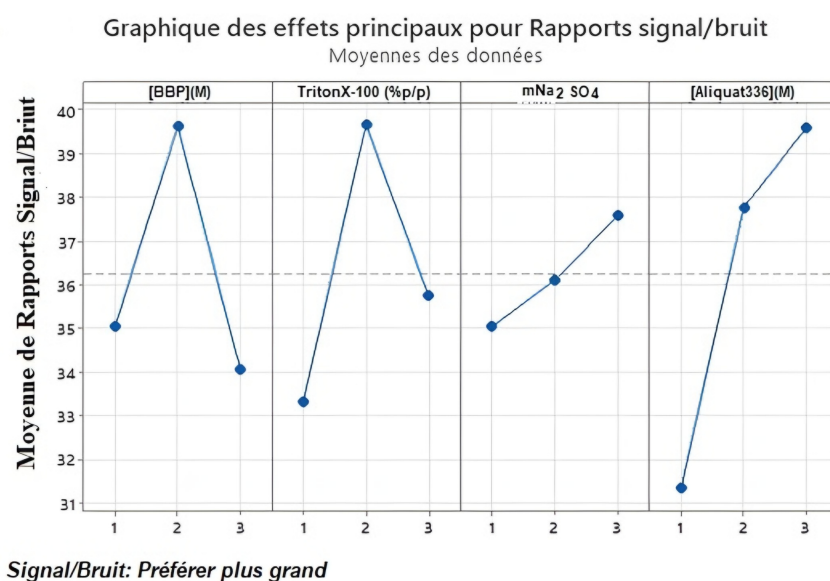


FIGURE 6.24 – Graphique des effets des facteurs principaux sur les réponses des rapports S/B sur le rendement d'extraction.

La figure 6.24 présente les valeurs moyennes des rapports [S/B] en fonction des niveaux des facteurs, qui influencent le rendement d'extraction du BBP. Selon les résultats, le tracé des effets principaux pour le rapport S/B indique que la concentration d'Aliquat 336 a le plus grand effet sur le rapport signal/bruit. Cela signifie que la variation de la concentration d'Aliquat 336 a un impact significatif sur la qualité du signal par rapport au bruit dans le processus d'extraction du BBP.

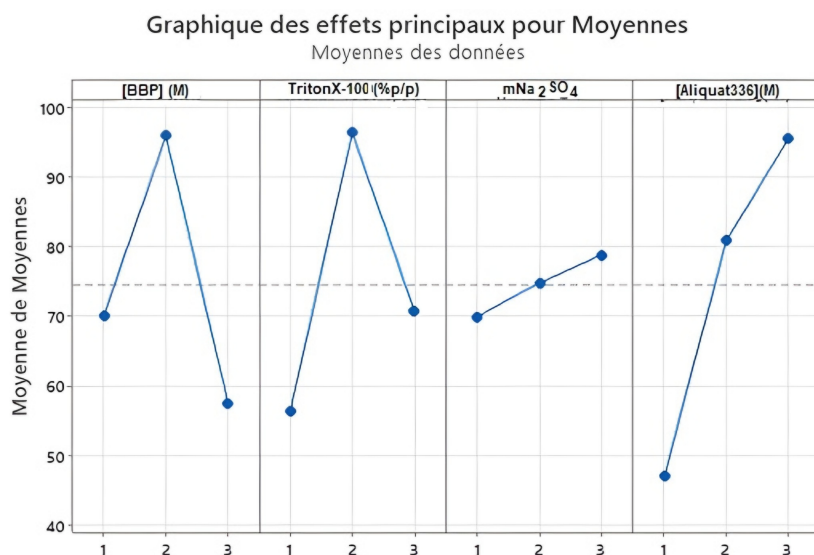


FIGURE 6.25 – Graphique des effets des facteurs principaux sur les réponses de la moyenne sur le rendement d'extraction.

La figure 6.25 présente l'effet des facteurs sélectionnés sur les valeurs moyennes de l'extraction du BBP à l'aide de la méthode du point de trouble. On observe que lorsque la concentration d'Aliquat 336 est de 0,74 M, le rendement d'extraction du BBP est plus élevé par rapport à la valeur de 0,12 M. Ainsi, il apparaît que le rendement d'extraction du BBP augmente avec l'augmentation de la concentration d'Aliquat 336. De plus, il est clair que la quantité de sel de sulfate de sodium est directement liée à l'extraction du BBP, montrant une relation croissante. D'autre part, on observe également que le rendement du BBP est plus élevé lorsque la concentration de Triton X-100 et la concentration de BBP sont toutes les deux à leur niveau moyen, c'est-à-dire 0,15% (p/p) et $5,5 \cdot 10^{-5}$ M, respectivement.

En analysant les figures 6.24 et 6.25, il est simple de déterminer les niveaux optimaux pour chaque facteur en fonction de la caractéristique de performance souhaitée dans la méthode Taguchi, où " le plus grand est le meilleur ". Pour chaque facteur, le niveau qui produit le rapport [S/B] le plus élevé est identifié comme étant le meilleur, ce qui correspond à un rendement d'extraction maximale.

D'après les informations présentées ci-dessus, il est suggéré que pour obtenir un rendement d'extraction de BBP maximale, les paramètres optimaux impliquent la combinaison des facteurs expérimentaux suivante : $A_2B_2C_3D_3$ ($A_2 = 5,5 \cdot 10^{-5}$ (M), $B_2 = 0,15$ (% p/p),

$C_3 = 0,5$ (g), $D_3 = 0,74$ (M)). Cette combinaison spécifique de niveaux pour chaque facteur est recommandée pour atteindre les meilleures performances en termes des réponses.

TABLE 6.10 – Condition optimale des paramètres pour l'extraction du BBP par point de trouble.

Facteur (niveau)	Valeur
A_2	$5,5 \cdot 10^{-5}$ M
B_2	0,15 % p/p
C_3	0,5 g
D_3	0,74 M

6.7.4 Diagramme d'interaction

Les tracés d'interaction réalisés par le logiciel Minitab 19 permettent de visualiser les interactions entre les facteurs expérimentaux. Si les lignes tracées pour chaque niveau de facteur sont parallèles les unes aux autres, cela indique qu'il n'y a pas d'interaction significative entre ces facteurs. En revanche, si les lignes ne sont pas parallèles les unes aux autres, cela suggère la présence d'une interaction entre les facteurs étudiés. L'observation de ces tracés peut donc aider à comprendre comment les différents facteurs influencent conjointement la réponse étudiée.

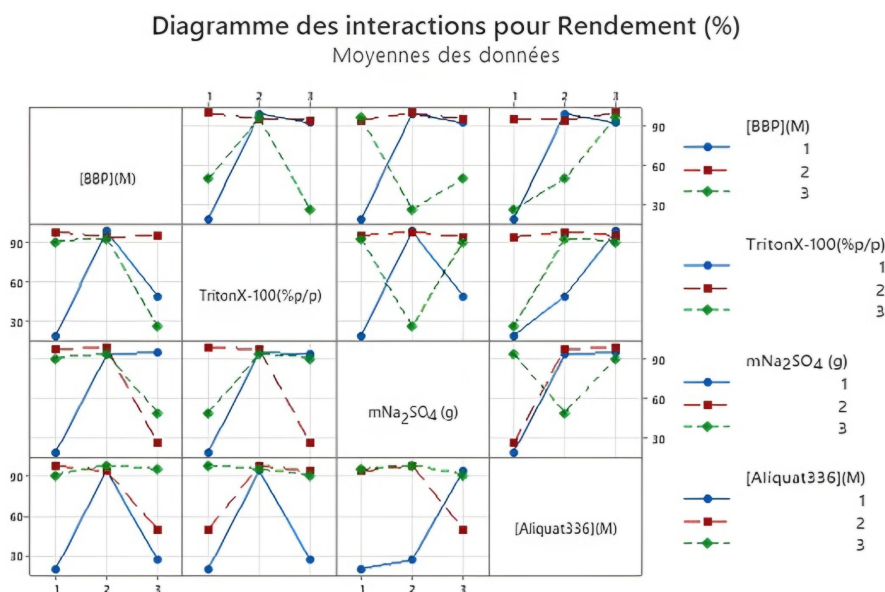


FIGURE 6.26 – Diagramme des effets d'interactions des facteurs sur l'extraction du BBP.

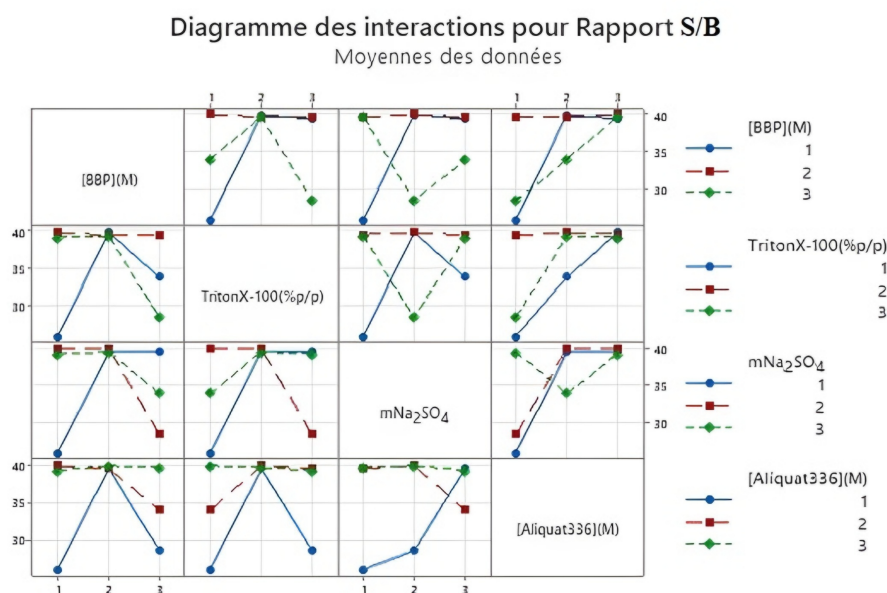


FIGURE 6.27 – Diagramme d’interaction des rapports S/B des facteurs sur l’extraction du BBP.

Les figures 6.26 et 6.27 illustrent les diagrammes des d’interactions des facteurs sur l’extraction du BBP. Lorsque les droites tracées pour chaque niveau de facteur ne sont pas parallèles, cela suggère la présence d’interactions entre les facteurs. Plus spécifiquement, si les pentes des droites sont différentes les unes des autres, cela indique un degré élevé d’interaction entre les facteurs. En d’autres termes, lorsque la différence de pente entre les lignes est plus grande, cela suggère une interaction plus importante entre les facteurs étudiés.

6.7.5 Analyse statistique

L’analyse de variance (ANOVA) est un outil statistique utilisé pour interpréter les données expérimentales et déterminer les différences significatives entre les facteurs d’un processus. Elle permet d’identifier les principaux facteurs qui influent sur le résultat du processus d’extraction par point de trouble de BBP dans le contexte du modèle de Taguchi L_9 . En détectant les variations statistiquement significatives de la performance du processus causées par les changements de niveaux des facteurs, l’ANOVA permet d’obtenir une meilleure compréhension de l’impact de chaque facteur sur le processus et de trouver la combinaison optimale des facteurs pour améliorer la performance globale.

Pour évaluer la signification de chaque facteur, nous avons utilisé deux mesures statistiques : le F-value (rapport de variance) et le pourcentage de contribution. Ces mesures ont été calculées en tenant compte des paramètres de conception et de l’erreur par le logiciel Minitab 19 [18, 54].

Dans le cadre de l’ANOVA, plusieurs mesures statistiques ont été utilisées, dont la somme

des carrés du facteur (SC_p), la somme totale des carrés (SC_T), l'erreur de la somme des carrés ($SC_p)_E$, la variance de l'erreur (V_E), le test "F" associé (valeur F) pour évaluer la signification à un niveau de risque de 5%, le pourcentage de contribution de chaque facteur ρ_p (%) et le risque p. Ces valeurs ont été calculées en utilisant les équations regroupées dans le tableau 6.11.

TABLE 6.11 – Analyse de la variance.

Source	Degré de liberté (ddl)	Somme des carrés SC_p	Variance (V_a)	F-ratio	Contribution ρ_p (%)
A	$(ddl)_A$	$(SC_p)_A$	$(SC_p)_A/(ddl)_A$	V_A/V_E	$(SC_p)_A/(SC)_T$
B	$(ddl)_B$	$(SC_p)_B$	$(SC_p)_B/(ddl)_B$	V_B/V_E	$(SC_p)_B/(SC)_T$
C	$(ddl)_C$	$(SC_p)_C$	$(SC_p)_C/(ddl)_C$	V_C/V_E	$(SC_p)_C/(SC)_T$
.....
Erreur	$(ddl)_E$	$(SC_p)_E$	$(SC_p)_E/(ddl)_E$		$(SC_p)_E/(SC)_T$
Total	$(ddl)_T$	$(SC)_T$			

Degré de liberté : nombre de variables indépendantes, qui se calcule comme suit :

$$(ddl)_E = (ddl)_T - \Sigma(ddl)_p \quad (6.14)$$

Avec :

$$(ddl)_T = N - 1; \quad (ddl)_p = k - 1 \quad (6.15)$$

Où

- ◆ N : nombre total d'expériences;
- ◆ $(ddl)_T$: nombre total de degrés de liberté;
- ◆ $(ddl)_p$: degré de liberté de chaque paramètre;
- ◆ $(ddl)_E$: degré de liberté de l'erreur;
- ◆ k : répétition du niveau du paramètre p .

Et :

$$(SC_p) = n [\Sigma(E_i - \bar{E}_i)^2] \quad (6.16)$$

Avec n est le nombre de répétition de chaque facteur.

$$(SC)_T = \Sigma(E_i)^2 - p(\bar{E}_T)^2 \quad (6.17)$$

Avec p représente le nombre d'expériences réalisées.

6.7.6 Analyse d'ANOVA

L'analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée pour étudier le rapport signal/bruit du rendement d'extraction de BBP afin de comprendre l'influence des variables principales sur cette dernière. L'objectif était également de déterminer le pourcentage de contribution de chaque variable.

TABLE 6.12 – Analyse de variance pour l'élimination du BBP par point de trouble utilisant tout les facteurs contrôlables et non contrôlables.

Source	Somme des carrés (SC _p)	Degré de liberté (ddl)	Contribution (%)	Valeur F	Valeur de p
[BBP] (M)	2290,3	2	26,25	*	*
Triton X-100 (% p/p)	2457,9	2	28,70	*	*
Na ₂ SO ₄ (g)	119,1	2	1,39	*	*
Aliquat 336 (M)	3695,6	2	43,16	*	*
Erreur	*	*	*	*	*
Total	8563,0	8	100,00	*	*

D'après les résultats précédents, on observe que la contribution des facteurs sélectionnés est significative, à l'exception de la masse de sulfate de sodium qui présente une contribution négligeable d'environ 1,39%. Par conséquent, le facteur relatif au sel est considéré comme un facteur de bruit industriellement incontrôlable.

De plus, la présence du facteur la masse de sulfate de sodium ne nous permet pas d'évaluer correctement le modèle choisi, ce qui renforce la nécessité de l'exclure de l'optimisation du processus d'extraction.

TABLE 6.13 – Analyse de variance pour l'élimination du BBP par point de trouble utilisant les facteurs contrôlables.

Source	Somme des carrés (SC _p)	Degré de liberté (ddl)	Contribution (%)	Valeur F	Valeur de p
[BBP] (M)	2290,3	2	26,25	19,23	0,049
Triton X-100 (% p/p)	2457,9	2	28,70	20,64	0,046
Aliquat 336 (M)	3695,6	2	43,16	31,03	0,031
Erreur	119,1	2	1,39	*	*
Total	8563,0	8	100,00	*	*
Modèle	R^2	$R^2_{\text{ajusté}}$			
	98,61	94,44			

Selon ces résultats, les facteurs "BBP (M)", "Triton X-100 (% p/p)" et "Aliquat 336 (M)" présentent des contributions significatives à la variable de réponse étudiée, avec des valeurs de p inférieures à 0,05. Cela suggère que ces facteurs ont un impact statistiquement significatif sur la caractéristique mesurée. En revanche, l'erreur (ou résidu) n'a pas de valeur F ou de p-value associée, car elle représente la variation non expliquée par les facteurs inclus dans le modèle.

Les valeurs du F-ratio sont supérieures à la valeur donnée par la table de Fisher (0.05; 2; 2 = 19,00) se qui signifie que le modèle choisie est significatif. De plus, le R^2 (98,61 %) est en accord raisonnable avec le R^2 ajusté (94,44 %).

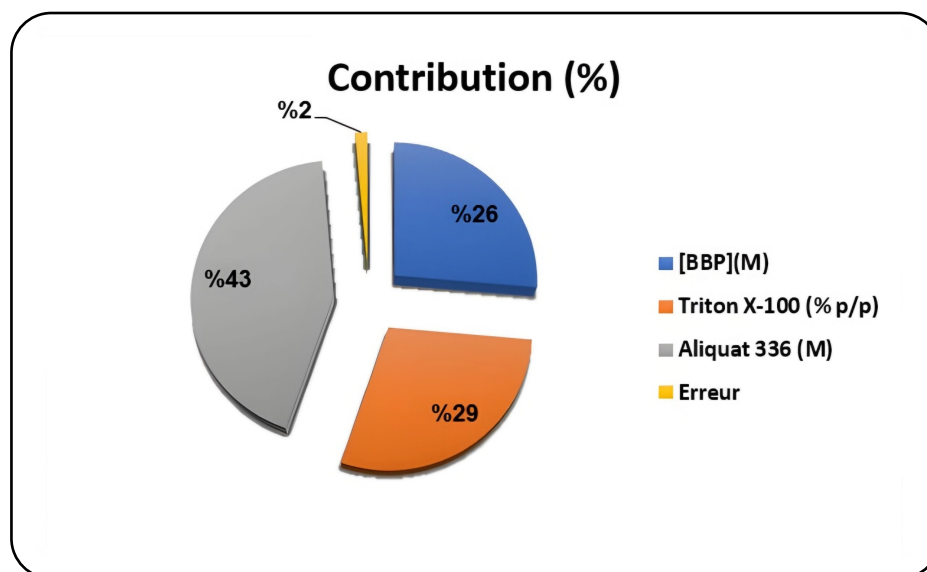


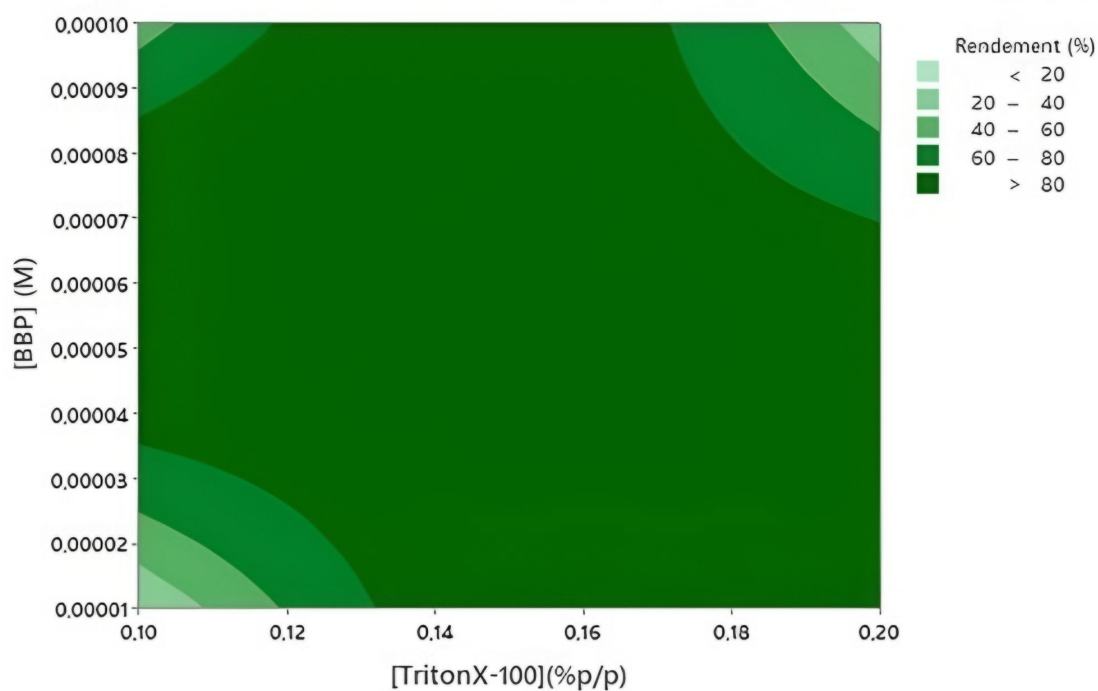
FIGURE 6.28 – Pourcentages de contribution des paramètres d'extraction du BBP.

Selon les résultats, la concentration d'Aliquat 336 était le facteur le plus important, contribuant à hauteur de 43 % au rendement d'extraction du BBP. Ensuite, il a été découvert que la concentration de tensioactif (Triton X-100) était le deuxième paramètre le plus important, contribuant à 29%. Enfin, la concentration de BBP a été déterminée, qui contribue à 26 % au rendement d'extraction. Cependant, l'erreur est très faible (1,39 %) par rapport aux pourcentages de contribution des autres facteurs, voire négligeable.

6.7.7 Courbe de contour du rendement d'extraction

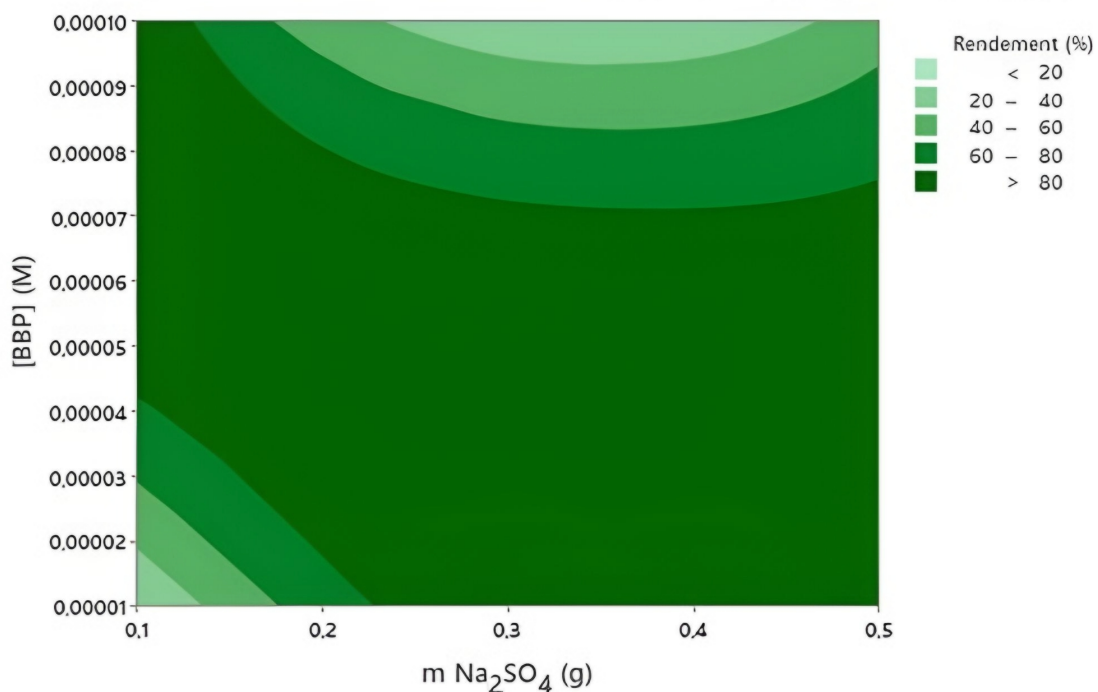
Des diagrammes de niveau (Fig 6.29) ont été générés par le logiciel statistique (Minitab 19) pour étudier l'effet des interactions des quatre variables testées sur l'élimination de notre colorant BBP par point de trouble. Un contour en forme de disque indique que l'interaction entre les facteurs n'est pas significative, alors qu'une forme elliptique (ovoïde) désigne l'importance de l'interaction de part et d'autre des facteurs sélectionnés [55, 56].

Graphique de contour de Rendement (%) et [BBP] (M); [TritonX-100](%p/p)

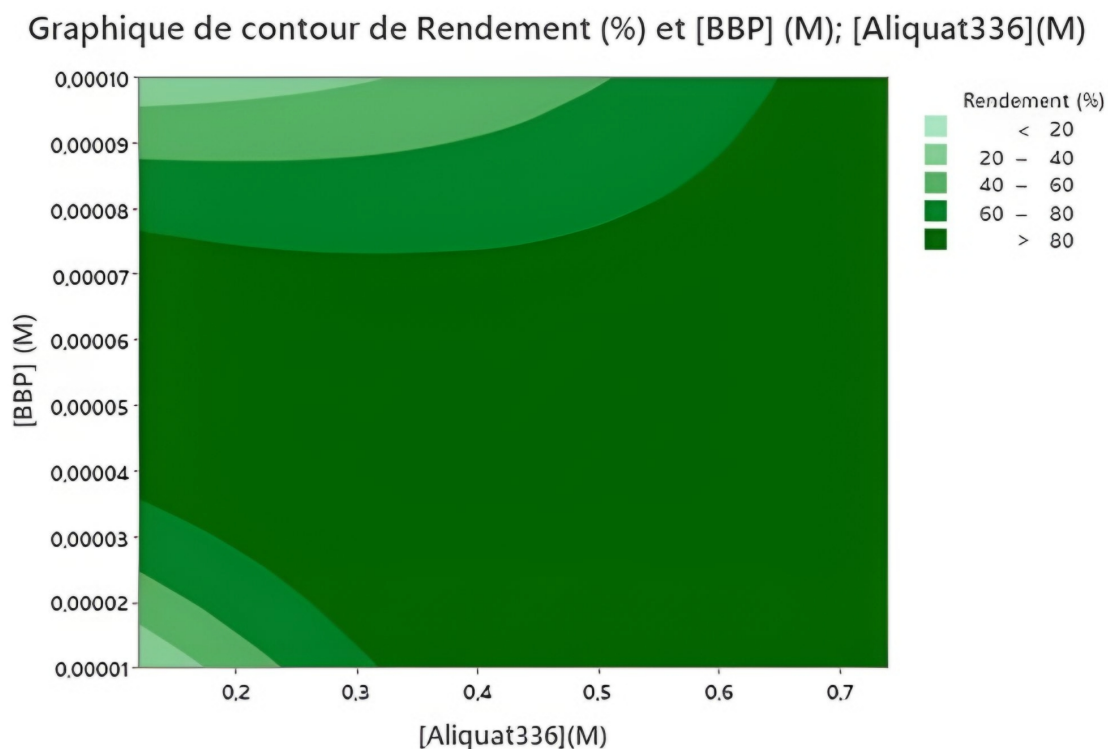


(a)

Graphique de contour de Rendement (%) et [BBP] (M); m Na₂SO₄ (g)

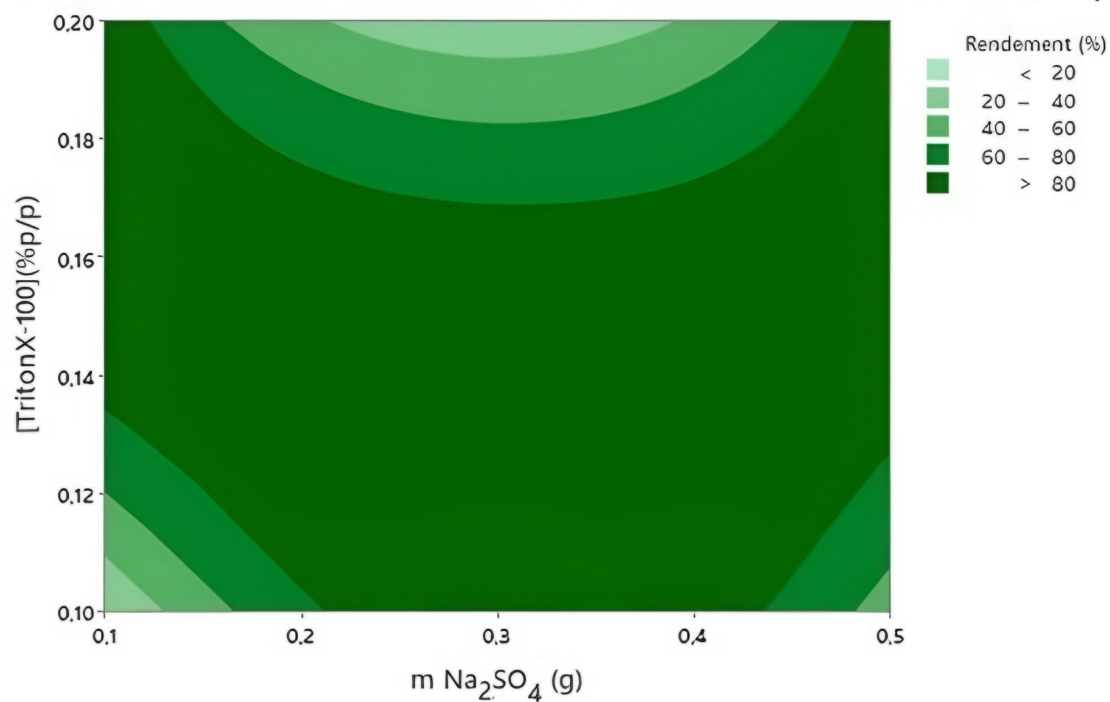


(b)



(c)

Graphique de contour de Rendement(%) et [TritonX-100](% p/p); m Na₂SO₄ (g)



(d)

FIGURE 6.29 – Courbes de niveau d'extraction du BBP.

Les résultats (figure 6.29) ont révélé que le rendement d'extraction E (%), est plus important au niveau moyen de concentration du bleu de bromophénol, niveau bas de Triton X-100, niveau moyen de la masse de sulfate de sodium à des concentration d'Aliquat 336 plus élevées dans les gammes de concentration choisies tout en maintenant le temps de réaction à 30 min dans toutes les expériences.

Ainsi, l'efficacité d'élimination du colorant > 80 % ont été obtenues aux valeurs optimales de chaque paramètre, ce qui indique la fiabilité des valeurs prédites par le modèle mathématique.

6.8 Extraction du Bleu de bézathrène par point de trouble

6.8.1 Effet du volume de l'extractant Aliquat 336 (0,3 M)

Nous avons étudié l'effet de volume d'Aliquat 336 (0,3 M) ajouté sur le rendement d'extraction en faisant varier celle-ci de 0,5 mL à 2,5 mL. La figure 6.30 présente les résultats de cette étude et illustre l'influence de volume de l'Aliquat 336 sur le rendement d'extraction. Les résultats de l'expérience montrent que le rendement d'extraction du BB varie en fonction du volume d'Aliquat 336 ajouté. À un faible volume de seulement 0,5 mL, le rendement est remarquablement bas, à 3,58 %. Cela suggère que de petites quantités d'Aliquat 336 pourraient ne pas être adéquates pour obtenir une extraction significative du BB. En revanche, des volumes moyens tels que 1 mL et 1,5 mL sont associés à des rendements d'extraction nettement plus élevés, à 85,65 % et 89,86 % respectivement. Ceci indique que ces quantités moyennes sont plus favorables pour faciliter l'extraction du BB. Toutefois, une tendance opposée se produit avec des volumes plus élevés. Au-delà de 1,5 mL, le rendement d'extraction diminue progressivement. À 2 mL, il chute à 44,93 %, et à 2,5 mL, il atteint un niveau encore plus bas à 36,82 %.

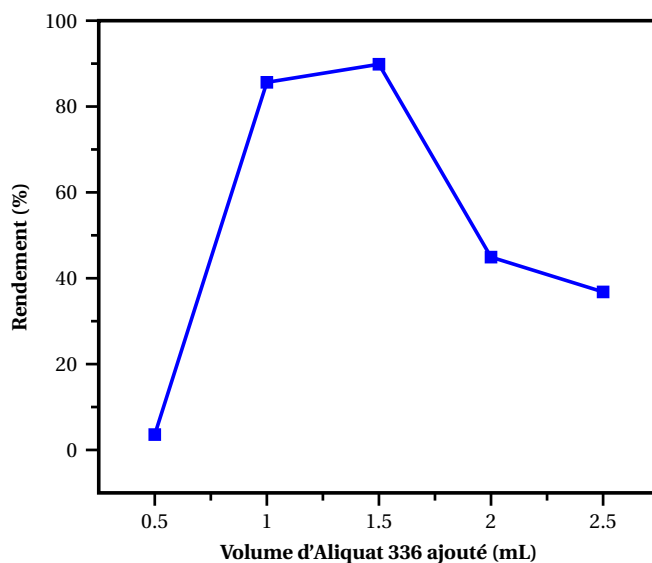


FIGURE 6.30 – Effet du volume de l'extractant Aliquat 336 (0,3M).

6.8.2 Effet du Nitrate de potassium (KNO_3)

Un autre facteur important dans le processus de CPE est la concentration en sel. La séparation des phases est généralement effectuée en chauffant le mélange sur CPT. La température du point de trouble (CPT) du tensioactif est réduite en raison de la présence de l'électrolyte, ce qui améliore la séparation des phases, et l'utilisation de températures basses peut empêcher la dégradation de l'analyte [58]. Le nitrate de potassium (KNO_3) est facilement accessible, peu coûteux et plus fréquemment utilisé dans la procédure de CPE. Pour cette raison, nous l'avons choisi dans ce travail pour augmenter l'efficacité de l'extraction.

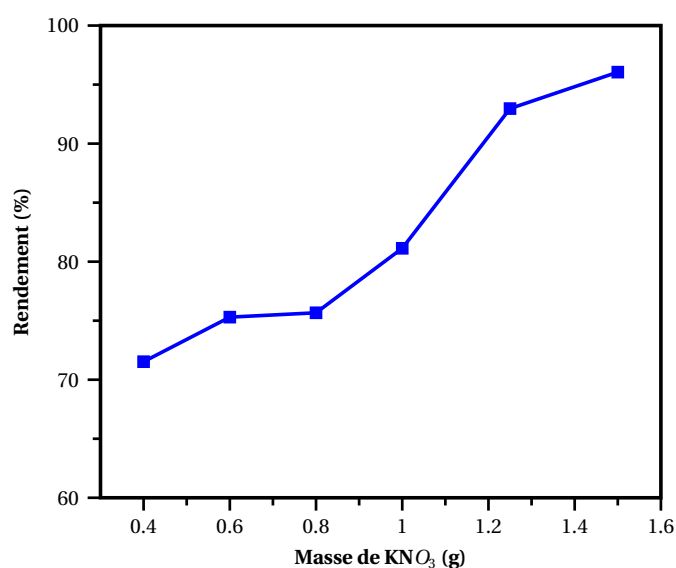


FIGURE 6.31 – Effet de Nitrate de potassium (KNO_3).

La figure 6.31 montre les rendements d'extraction de BB en fonction des quantités de sel. Le meilleur rendement d'extraction a été obtenu en ajoutant une quantité de 1,5 g de KNO_3 . Au-delà de cette quantité, notre solution est devenue trouble.

6.8.3 Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de BB

Les variations du pH du milieu étaient l'un des facteurs les plus importants affectant la concentration et la procédure de récupération des colorants, ce qui était lié à la formation de complexes de colorants solubles et par la suite à leur stabilité dans les solutions aqueuses [57].

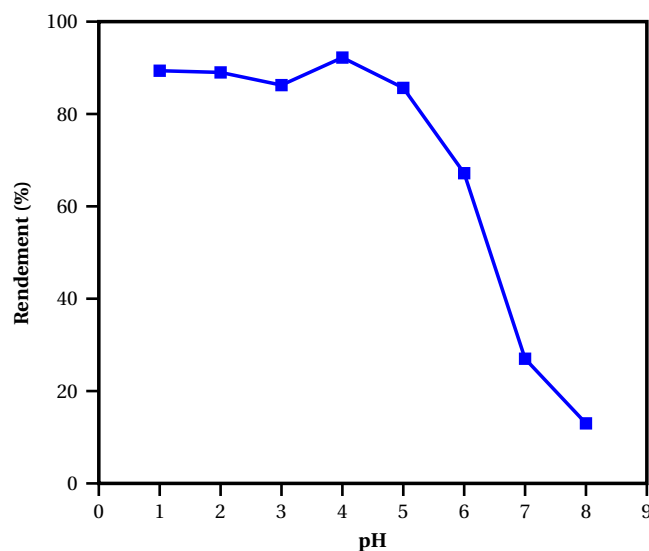


FIGURE 6.32 – Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de BB.

L'extraction de colorant BB a été étudiée à différentes valeurs de pH, allant de 1 à 8, et les résultats sont présentés dans la figure 6.32. Il est observé que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation du pH initial. Elle atteint une valeur maximale autour de pH= 4 (92,21 %) par le fait du piégeage de notre colorant dans les micelles mixtes formés par le Triton X-100 et l'Aliquat 336.

6.8.4 Effet de la concentration de BB

Dans le but d'illustrer l'influence de la concentration initiale de BB sur l'extraction, des expériences ont été menées à diverses concentrations initiales de BB, variant de 20 à 70 ppm.

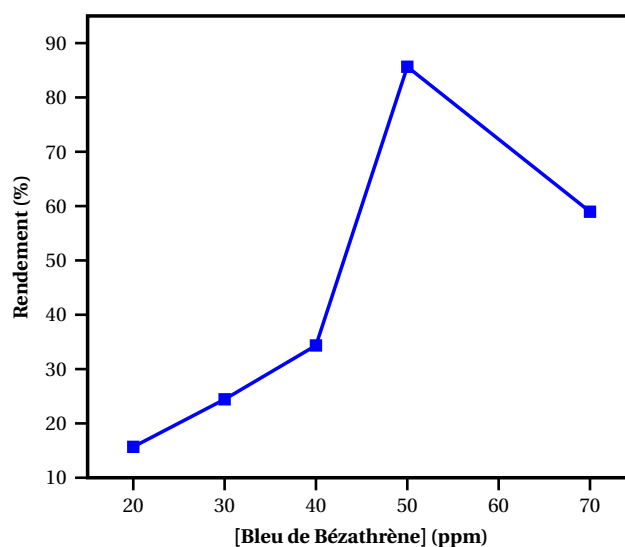


FIGURE 6.33 – Effet de la concentration de BB.

Les résultats sont illustrés dans la figure 6.33. On remarque que les rendements d'extraction de BB augmentent avec l'augmentation la concentration de BB, cela peut être expliqué par le fait de l'amélioration de la force d'interaction entre le colorant et l'extractant, ce qui a permis de vaincre les résistances de transfert de masse entre eux. L'extraction quantitative est obtenue avec une concentration initiale optimale égale à 50 ppm, le rendement d'extraction le plus élevé en BB est de 85,64%. Au-delà de cette concentration initiale en BB, les rendements d'extraction ont diminué progressivement. Cela est dû à la saturation de l'extractant avec une concentration initiale plus élevée de colorant.

6.8.5 Effet de la concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100)

La concentration du tensioactif est un facteur critique pour le CPE et affecte directement l'efficacité de l'extraction. Lorsque la concentration est faible, l'extraction serait incomplète; cependant, l'augmentation de la concentration peut perturber la détermination ultérieure. Les résultats pourraient être liés à la formation des micelles; plus de micelles se forment dans la solution avec l'augmentation de la concentration du tensioactif et davantage d'analytes sont transférés dans la phase micellaire. Lorsque les micelles sont séparées de la solution aqueuse, les analytes cibles sont isolés et enrichis via la séparation de phases [58]. La quantité de tensioactif ajoutée n'affecte pas seulement l'efficacité d'extraction, mais aussi le volume de la phase riche en tensioactif [59].

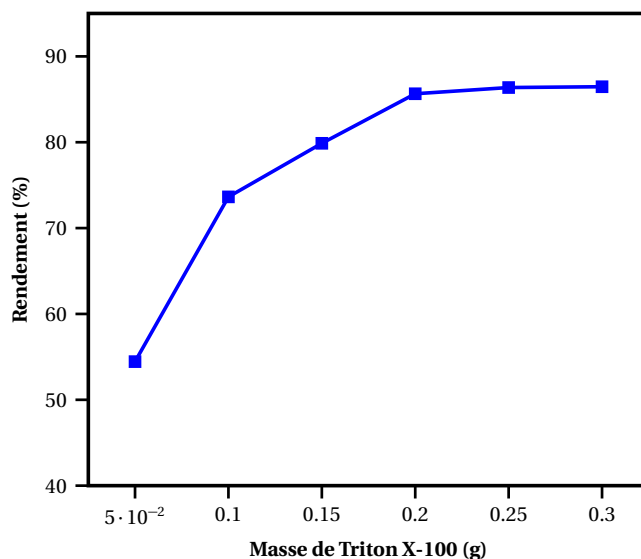


FIGURE 6.34 – Effet de la concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100).

Afin d'étudier l'effet de Triton X-100 sur l'extraction de BB, plusieurs expériences ont été réalisées en utilisant différentes masses de Triton X-100 dans la plage de 0,05 à 0,3 g. Les résultats ont été présentés dans la figure 6.34. Il peut être noté que l'extraction de BB a augmenté avec l'augmentation de la masse de Triton X-100 jusqu'à 0,2 g; puis elle est restée presque constante à des masses plus élevées. À des masses plus faibles, l'efficacité

d'extraction du BB était faible, ce qui pourrait être dû à l'insuffisance des assemblages pour piéger quantitativement le complexe hydrophobe. À mesure que la masse de tensioactif augmentait, la quantité de micelles formées augmentait, par conséquent; le pourcentage d'extraction augmentait.

6.8.6 Effet du temps d'extraction

Le temps d'incubation pour la séparation des phases est également un facteur clé pour l'extraction par point de trouble. Différentes durées d'incubation ont été étudiées, allant de 0 à 150 minutes, comme illustré dans figure 6.35.

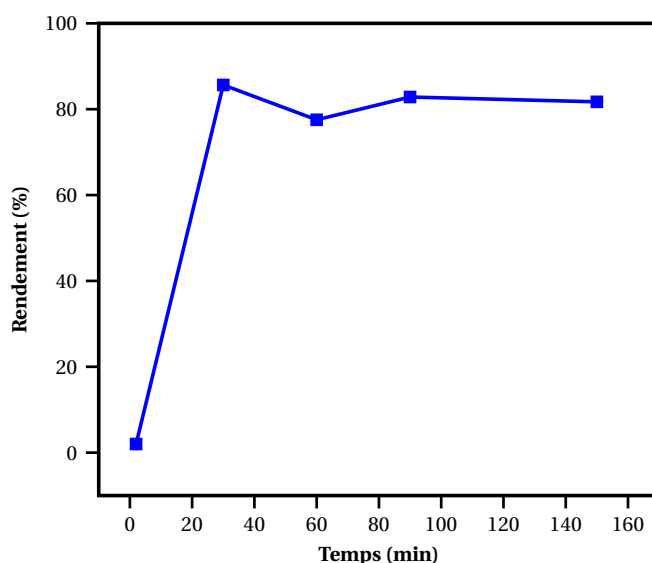


FIGURE 6.35 – Effet du temps d'extraction.

Lorsque le temps d'incubation était inférieur à 30 minutes, le rendement augmentait avec l'extension du temps. Bien que le rendement d'extraction ait légèrement varié, même au-delà de 30 minutes, l'efficacité d'extraction demeurait élevée. Les résultats ont indiqué qu'aucun effet notable sur le rendement d'extraction ne se produisait avec l'augmentation du temps de 30 à 150 minutes.

6.9 La modélisation de l'extraction de Bleu de bézathrène par les plans de Box-Benhken

Les expériences dans une étude expérimentale classique sont réalisées en modifiant un facteur à la fois tout en maintenant les autres paramètres constants. Les plans d'expérience se révèlent essentiels pour optimiser un processus conçu pour trouver un équilibre entre précision et économie. Lorsqu'il existe de nombreux paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter la technique en question, il est nécessaire de recourir à l'étude des plans d'expérience.

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) est un ensemble utile d'approches statistiques et mathématiques qui aide les expérimentateurs à modéliser et à analyser une réponse d'intérêt affectée par plusieurs facteurs. Elle est couramment utilisée pour développer, améliorer et optimiser les processus expérimentaux qui sont influencés par divers facteurs. Avec succès, la MSR a été mise en œuvre pour la modélisation et l'optimisation des paramètres de processus dans une multitude de domaines, dont l'industrie alimentaire l'industrie des colorants, la biotechnologie ainsi que le traitement des eaux usées [60]–[63].

Le plan de conception Box-Behnken (BBD) peut être utilisé pour estimer les coefficients de la fonction de réponse. Il est considéré comme un plan standard de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) et convient parfaitement pour ajuster une surface quadratique, ce qui fonctionne généralement bien pour l'optimisation de processus. Le BBD ne contient pas de points aux sommets de la région cubique créée par les limites supérieures et inférieures de chaque variable. Cela signifie qu'un nombre réduit d'essais est nécessaire. Ceci peut être avantageux lorsque les points aux coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont excessivement coûteuses ou impossibles à tester en raison de contraintes physiques liées au processus [61].

Le modèle Box-Behnken est une conception appropriée pour la méthodologie des surfaces de réponse car il permet : (i) l'estimation des paramètres du modèle quadratique; (ii) la création de plans d'expérience séquentiels; (iii) la détection d'un manque d'ajustement du modèle; et (iv) l'utilisation de blocs [64].

L'étude expérimentale a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer le rendement d'extraction du Bleu de bézathréne (BB), mais seulement certains d'entre eux, à savoir la quantité de KNO_3 (g), le pH de la solution aqueuse, Volume d'Aliquat 336 ajouté (mL) et la concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100), peuvent être considérés comme les paramètres clés qui régissent l'efficacité du processus. Pour cela, ils ont été choisis comme variables indépendantes et désignées respectivement par A, B, C et D. Les niveaux bas, moyens et élevés de chaque variable (sous les formes codées -1, 0 et +1, respectivement), sont présentés dans le tableau 6.14 .

TABLE 6.14 – Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation.

Niveau	Valeur codée	Facteurs			
		A (g)	B	C (mL)	D (g)
Niveau bas	1	0,5	3	0,5	0,1
Niveau moyen	0	1	4	1	0,2
Niveau haut	+1	1,5	5	1,5	0,3

A : Quantité de KNO_3 ;
B : Le pH de la solution aqueuse;
C : Volume d'Aliquat 336 ajouté;
D : Concentration du (Triton X-100).

L'analyse statistique a été effectuée en utilisant le logiciel Design-Expert 7 (version 13). Ce logiciel a été employé pour réaliser la régression ainsi que pour l'analyse graphique des données expérimentales concernant l'extraction de BB.

Cette étude a été optimisée à l'aide du plan Box-Behnken pour évaluer les interactions entre les principales variables opérationnelles et leur impact sur le processus. Le nombre d'expériences nécessaire pour explorer quatre paramètres à trois niveaux était de 27.

Ainsi, la séquence des expériences a été aléatoirement organisée afin de réduire les effets des facteurs non contrôlés. En effet, le point central de la conception a été répliqué à trois fois pour permettre l'estimation des erreurs et de la courbure. Les points expérimentaux pour le plan Box-Behnken, tels qu'illustrés dans le tableau 6.15, ont été réalisés dans des conditions optimales d'extraction de (BB), qui avaient été préalablement déterminées par l'étude expérimentale.

D'après l'aperçu initial de la matrice Box-Behnken, nous avons observé que les réponses maximale, moyenne et minimale étaient respectivement de 97,21%, 58,10% et 12,73%. En effet, leur rapport max / min était de 7,63 [18]. Donc, aucune transformation mathématique n'est requise. Les valeurs expérimentales et prédites pour le modèle quadratique sont présentées dans le tableau . Les valeurs expérimentales et prédites pour le modèle quadratique ne sont donc pas très proches.

TABLE 6.15 – Matrice de Box-Behnken pour les expériences d'extraction du BB. Valeurs expérimentales et prédites par le modèle quadratique.

Ordre	KNO ₃ (g)	pH	Aliquat 336 (mL)	Triton X-100 (g)	Rendement d'extraction (%)	Rendement prédit (%)	Résiduel
1	0,5	4	1,5	0,2	60,83	71,79	2,86
2	1	4	1	0,2	65,87	54,79	2,65
3	1,5	4	1	0,3	73,50	67,55	-7,07
4	1	4	0,5	0,3	31,75	42,54	2,09
5	1,5	3	1	0,2	79,46	70,88	1,21
6	1	3	1	0,1	49,06	58,61	-0,89
7	1,5	4	0,5	0,2	73,53	18,82	1,74
8	1	5	0,5	0,2	53,92	92,00	-0,87
9	0,5	4	1	0,3	65,19	67,44	-2,36
10	0,5	4	0,5	0,2	43,73	91,71	1,19
11	1,5	4	1	0,1	72,98	94,06	2,09
12	1	5	1	0,3	64,11	44,08	5,50
13	0,5	4	1	0,1	25,62	79,74	6,79
14	1	4	1,5	0,3	93,03	35,60	1,02
15	1	3	1	0,3	68,26	17,66	0,81
16	1,5	5	1	0,2	90,32	19,16	-1,39
17	1	3	1,5	0,2	94,66	63,21	0,59
18	1	4	0,5	0,1	38,71	25,15	-5,36
19	0,5	3	1	0,2	76,80	37,45	-2,94
20	1	5	1,5	0,2	34,12	93,79	-1,48
21	1	5	1	0,1	21,46	63,21	3,79
22	1	4	1,5	0,1	12,73	71,79	-6,42
23	1	4	1	0,2	58,21	54,79	-5,00
24	0,5	5	1	0,2	19,60	67,55	-5,54
25	1	3	0,5	0,2	38,66	42,54	1,20
26	1,5	4	1,5	0,2	97,21	70,88	3,41
27	1	4	1	0,2	65,56	58,61	2,34

L'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour vérifier la signification et la pertinence du modèle. Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau 6.16.

TABLE 6.16 – ANOVA pour modèle quadratique de surface de réponse.

Source	DL	Somme Carrés ajustés	Carré Moyen ajustés	Valeur F	Valeur de p
Modèle	14	14870,0	1062,14	37,76	0,000
Linéaires	4	8056,4	2014,10	71,61	0,000
A	1	3176,9	3176,87	112,95	0,000
B	1	1268,7	1268,65	45,11	0,000
C	1	1050,4	1050,44	37,35	0,000
D	1	2560,4	2560,45	91,03	0,000
Carré	4	1786,3	446,58	15,88	0,000
A^2	1	364,7	364,70	12,97	0,004
B^2	1	41,0	40,99	1,46	0,251
C^2	1	131,5	131,50	4,68	0,052
D^2	1	771,1	771,10	27,42	0,000
Interaction à 2 facteurs	6	5027,2	837,87	29,79	0,000
A*B	1	1157,8	1157,80	41,16	0,000
A*C	1	10,8	10,82	0,38	0,547
A*D	1	380,9	380,90	13,54	0,003
B*C	1	1436,4	1436,37	51,07	0,000
B*D	1	137,6	137,56	4,89	0,047
C*D	1	1903,8	1903,78	67,69	0,000
Erreur	12	337,5	28,13		
Inadéquation de l'ajustement	10	299,9	29,99	1,60	0,446
Erreur pure	2	37,6	18,79		
Total	26	15207,5			
Model	S	Adeq Precision	R²	R²_{ajust}	R²_{prév}
	5,30342	19,3275	97,78%	95,19%	88,08%

À partir de ce dernier, la valeur du modèle $F_{\text{observé}}$ de 37,76 est supérieure à celle de F_{critique} (0.05; 14;12) = 2,64, ce qui implique que le modèle est significatif.

Les valeurs P inférieures à 0.0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas A ,B, C, D, AB, AD, BC, BD, CD, A^2 et D^2 sont des termes de modèle significatifs. Les valeurs supérieures à 0.1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs.

Le manque d'ajustement est de 1,6 signifie qu'il n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure (0.05;10; 2) = 19,4. Il y a une probabilité de 44,58% qu'un manque d'ajustement puisse se produire en raison du bruit. Le R^2 prédit de 0,8808 est en accord raisonnable avec le R^2 ajusté de 0,9519. La précision d'adéquation mesure le signal par rapport au bruit. Un ratio supérieur à 4 est souhaitable. Le ratio de 19,327 indique un signal adéquat.

Le polynôme de second ordre (Equation 6.18) a été choisi comme modèle Box-Behnken

pour déterminer l'équation de régression qui prédit l'extraction de BB.

$$E = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i < j}^n \sum_j^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_i X_i^2 + \dots + e \quad (6.18)$$

L'équation de régression est la suivante :

$$\begin{aligned} \text{Rendement d'extraction (\%)} = & 63,22 + 16,27 \text{ Masse de KNO}_3 - 10,28 \text{ pH} + 9,36 V_{\text{Aliquat 336}} \\ & + 14,61 \text{ Triton X-100} + 17,01 (\text{Masse de KNO}_3 \times \text{pH}) + 1,64 (\text{Masse de KNO}_3 \times V_{\text{Aliquat 336}}) \\ & - 9,76 (\text{Masse de KNO}_3 \times \text{Triton X-100}) - 18,95 (\text{pH} \times V_{\text{Aliquat 336}}) + 5,86 (\text{pH} \times \text{Triton X-100}) \\ & + 21,82 (V_{\text{Aliquat 336}} \times \text{Triton X-100}) + 8,27 (\text{Masse de KNO}_3 \times \text{Masse de KNO}_3) \\ & - 2,77 (\text{pH} \times \text{pH}) - 4,97 (V_{\text{Aliquat 336}} \times V_{\text{Aliquat 336}}) - 12,02 (\text{Triton X-100} \times \text{Triton X-100}) \end{aligned} \quad (6.19)$$

La relation empirique finale en termes de facteur codé a été donnée par l'équation 6.20.

$$\begin{aligned} \text{Rendement d'extraction (\%)} = & 63,22 + 16,27A - 10,28B + 9,36C + 14,61D + 17,01AB + \\ & 1,64AC - 9,76AD - 18,95BC + 5,86BD + 21,82CD + 8,27A^2 - 2,77B^2 - 4,97C^2 \\ & - 12,02D^2 \end{aligned} \quad (6.20)$$

La figure 6.36 présente la comparaison entre les valeurs expérimentales du rendement d'extraction du BB et les valeurs prédites obtenues conformément à l'équation 6.18. Une bonne adaptation du modèle signifie que la distribution de probabilité normale des résidus devrait former une ligne droite; la distribution des résidus et des valeurs prédites est irrégulière; la distribution des résidus et des valeurs prédites devrait être aussi linéaire que possible. Comme le montre la figure 6.36, les valeurs prédites du modèle concordent avec les valeurs expérimentales.

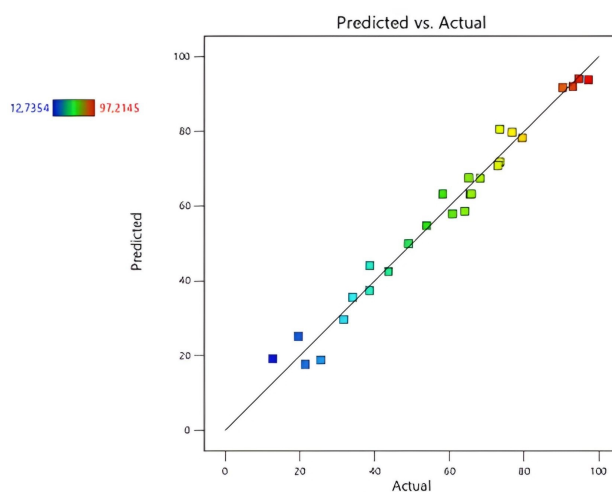


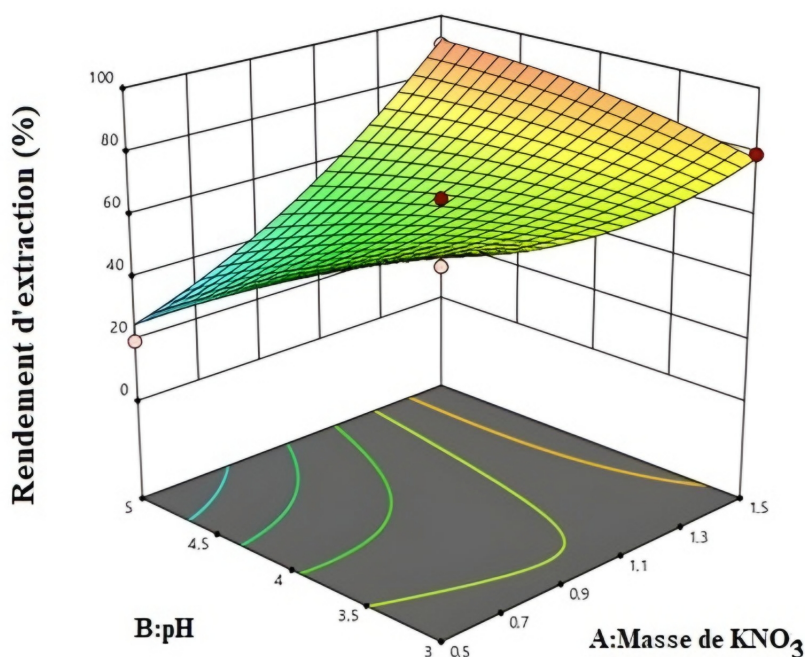
FIGURE 6.36 – Les rendements actuels et prévus de l'extraction du BB par le plan Box-Behnken.

6.9.1 Analyse de surface de réponse et conditions de processus optimales

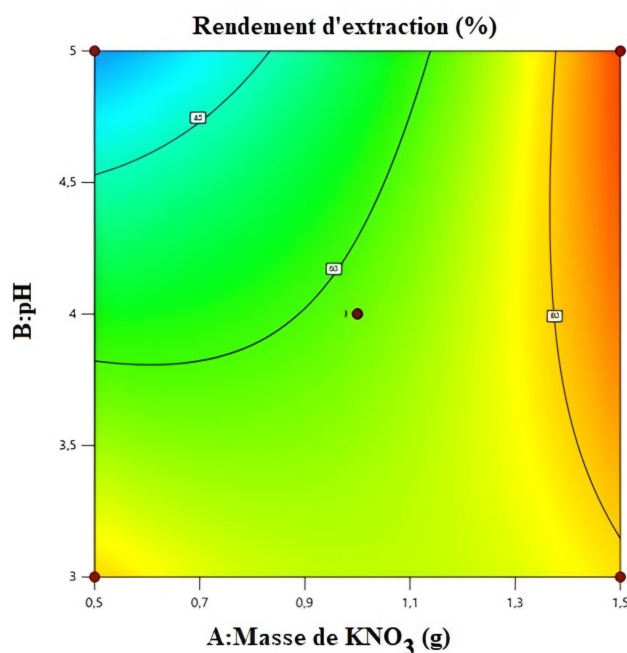
Afin de mieux comprendre les effets d'interaction des variables sur le rendement d'extraction, ainsi que la relation entre les variables et les réponses, des graphiques en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) ont été réalisés. La nature et l'ampleur des effets des interactions entre les facteurs expérimentaux sur la réponse sont compréhensibles en observant la forme du courbe de contour [65]. Des courbes de surface de réponse entre les facteurs ont été tracées en fonction des résultats expérimentaux figurant dans le tableau 6.15. Les graphiques de surface de réponse tridimensionnels et les courbes de contour peuvent nous aider à visualiser la relation entre la réponse de chaque variable et le niveau expérimental, ainsi que le type d'interaction entre les facteurs. De plus, la forme du courbe de contour (circulaire ou elliptique) peut également indiquer la signification de l'interaction entre les variables. Cette signification peut être élevée si le tracé de contour est elliptique et en forme de selle de cheval, ou au contraire, faible s'il présente une forme circulaire [66, 67].

Les graphiques de surface de réponse de AB, AD, BC, BD, et CD présentant des interactions binaires significatives (p-valeur < 0,005) ont été sélectionnés pour l'analyse, comme le montrent les figures 6.37 à 6.41.

La figure 6.37 montre l'effet de la masse de $KN O_3$ et le pH sur le rendement d'extraction (%). Les résultats montrent que le rendement d'extraction (%) augmente avec l'augmentation de la masse de $KN O_3$ et la diminution de pH. En se basant sur la valeur de P du terme AB (< 0,0001), on peut en déduire que l'interaction entre masse de $KN O_3$ et pH, est significative.



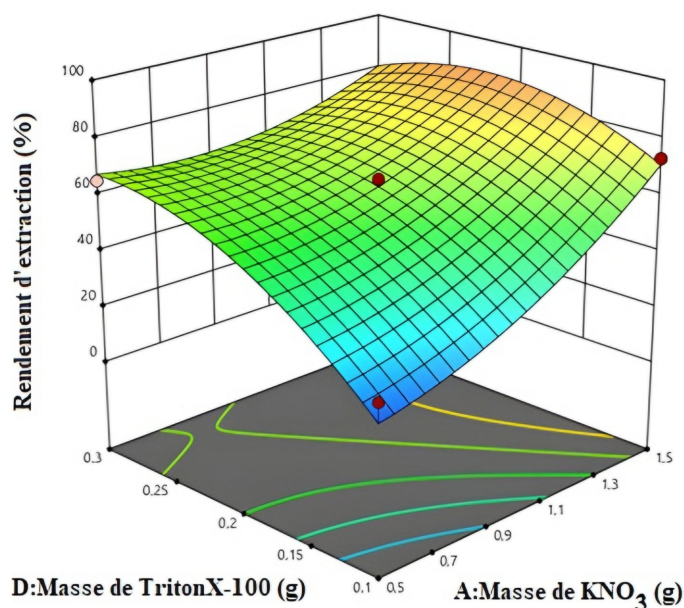
(a)



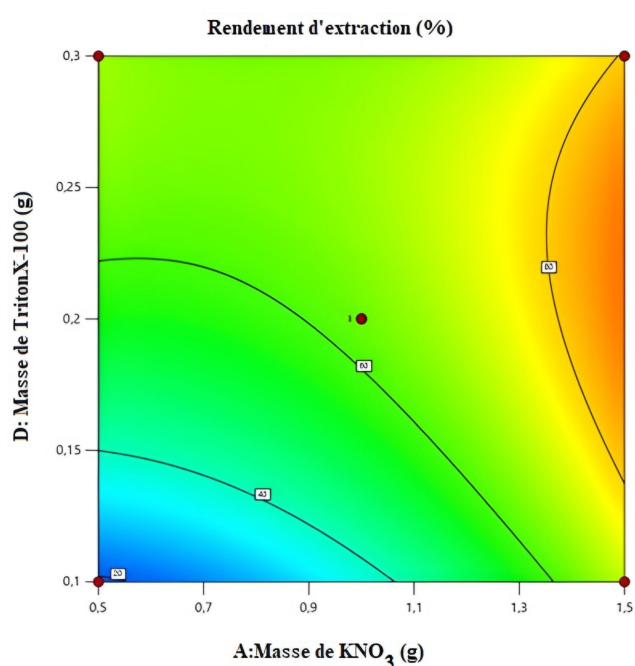
(b)

FIGURE 6.37 – Surface de réponse pour l’extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_1 - X_2$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_1 - X_2$.

La figure 6.38 montre l’effet de la masse de KNO_3 (g) et de la masse de Triton X-100 (g) sur le rendement d’extraction (%). Les résultats indiquent que le rendement d’extraction (%) augmente avec l’augmentation de la masse de KNO_3 et masse de Triton X-100. En se basant sur la valeur de P du terme AD ($0.003 < 0.005$), on peut en conclure que l’interaction entre la masse de KNO_3 et masse de Triton X-100 est significative.



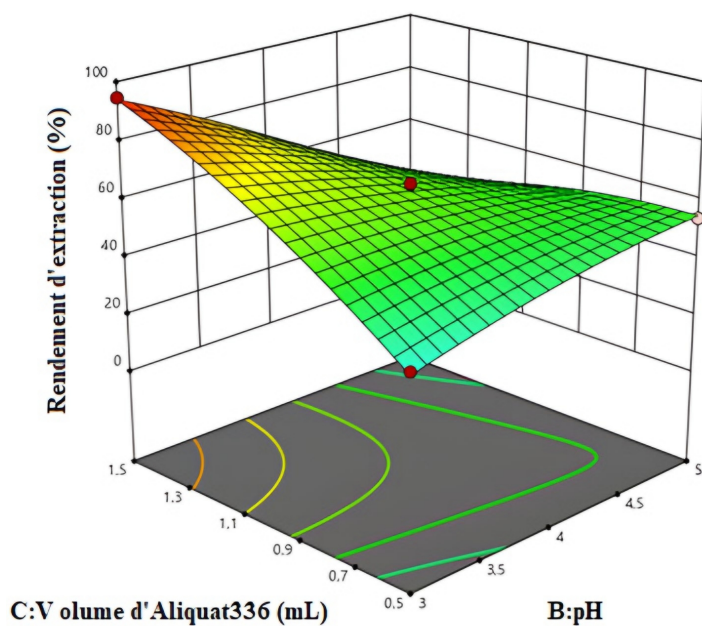
(a)



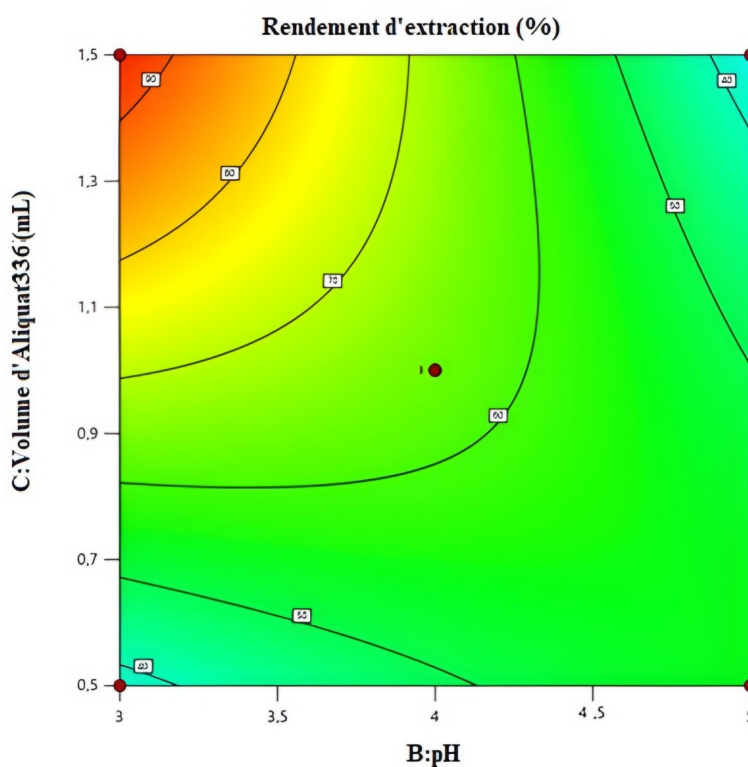
(b)

FIGURE 6.38 – Surfaces de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_1 - X_4$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_1 - X_4$.

La figure 6.39 met en évidence l'influence du pH et du volume d'Aliquat336 ajouté sur le rendement d'extraction (%). Les résultats indiquent que le rendement d'extraction (%) augmente à mesure que le volume d'Aliquat336 ajouté augmente et que le pH diminue. En se fondant sur la valeur de P du terme BC ($< 0,0001$), il est possible de conclure que l'interaction entre le pH et le volume d'Aliquat336 ajouté est significative.



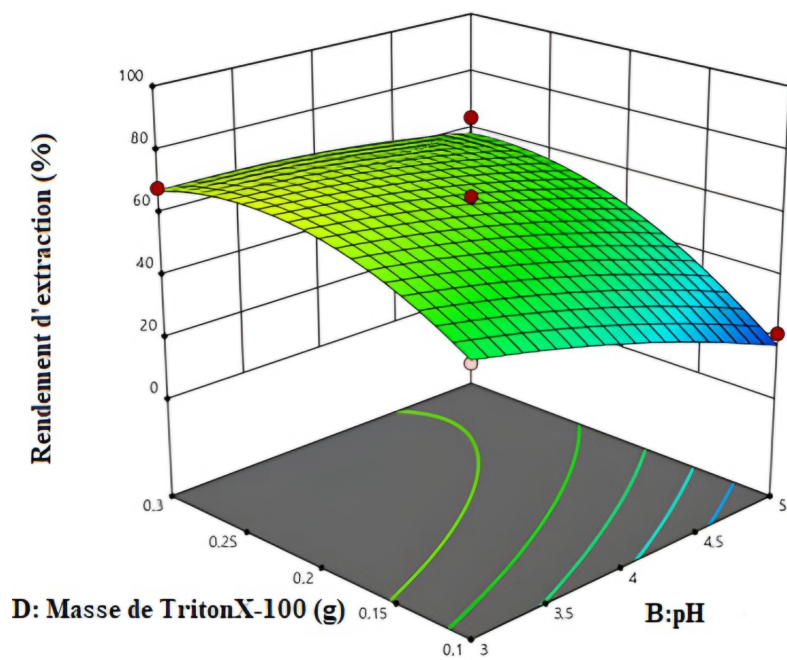
(a)



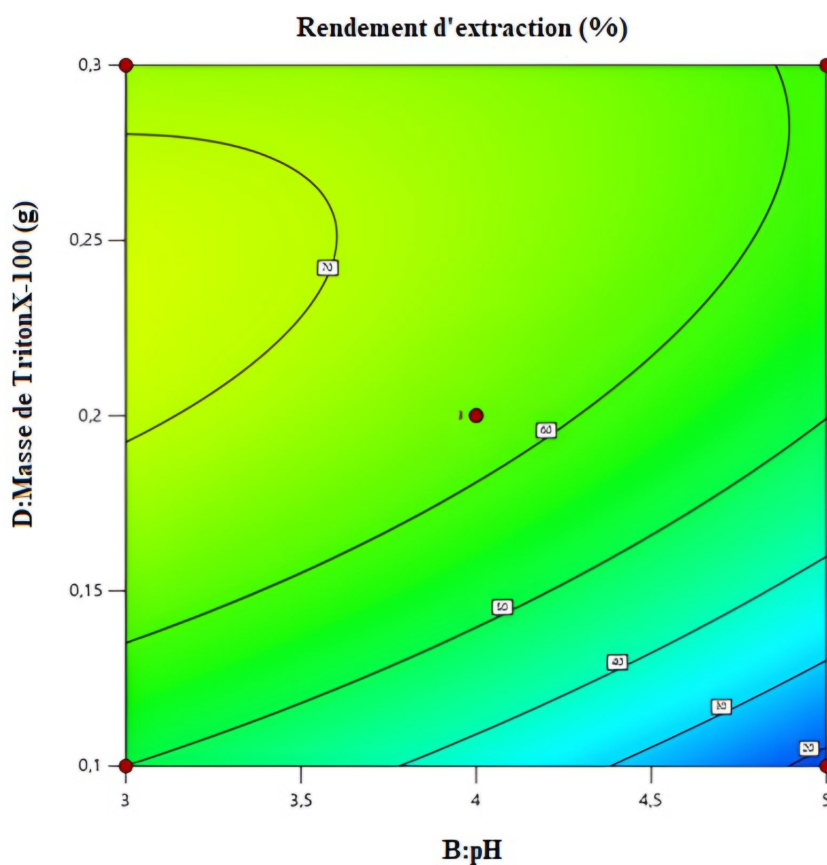
(b)

FIGURE 6.39 – Surface de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_2 - X_3$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_2 - X_3$.

La figure 6.40 illustre l'influence du pH et de la masse de TritonX-100 sur le rendement d'extraction (%). Les résultats révèlent que le rendement d'extraction (%) augmente à mesure que la masse de Triton X-100 augmente et que le pH diminue.



(a)



(b)

FIGURE 6.40 – Surface de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_2 - X_4$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_2 - X_4$.

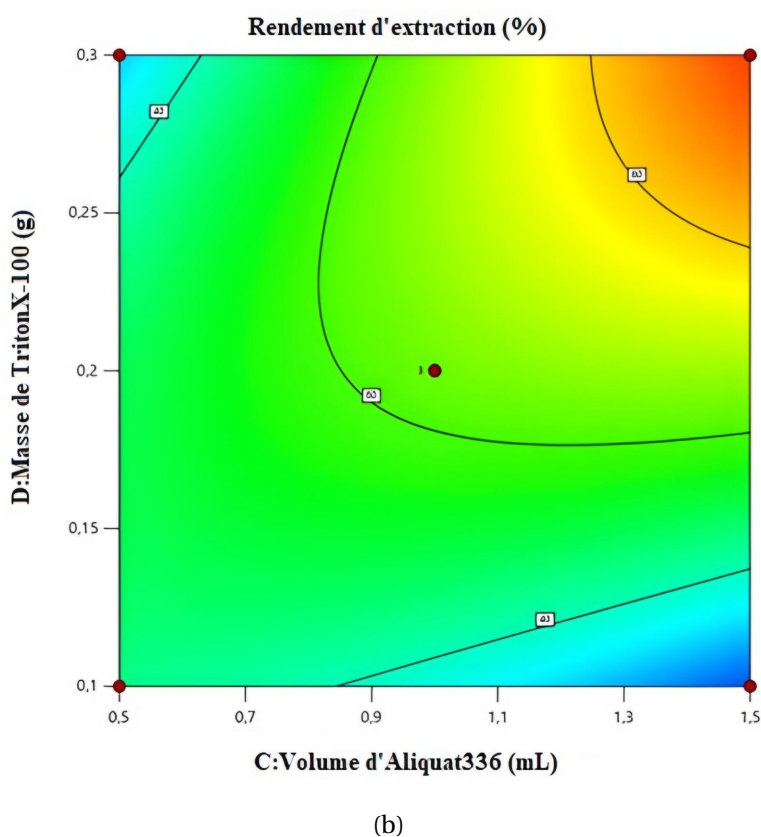
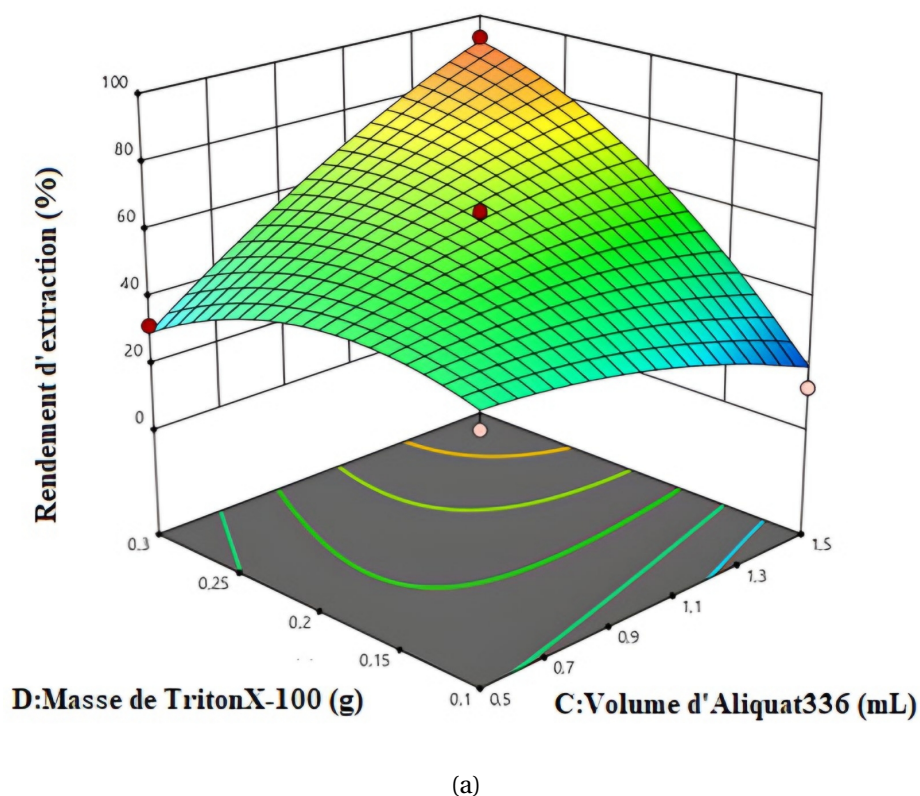


FIGURE 6.41 – Surface de réponse pour l'extraction de BB : (a) Courbes de réponse isométrique tridimensionnelle en 3D $X_3 - X_4$; (b) Courbe de contour de réponse du rendement en 2D $X_3 - X_4$.

La figure 6.41 présente l'influence du volume d'Aliquat 336 (mL) et de la masse de Triton X-100 (g) sur le rendement d'extraction (%). Les résultats mettent en évidence une augmentation du rendement d'extraction (%) avec l'augmentation du volume d'Aliquat336 et de la masse de Triton X-100. En se basant sur la valeur de P du terme CD ($0,000 < 0,005$), on peut conclure que l'interaction entre le volume d'Aliquat 336 et la masse de Triton X-100 est significative.

6.9.2 Optimisation des réponses

La fonction optimisation des réponses a été utilisée pour identifier la combinaison des paramètres de variables d'entrée qui optimisent conjointement une réponse unique ou un ensemble de réponses par Minitab 19. Trois solutions idéales ont été trouvées et testées, avec des rendements allant de 53,08 à 88,58 %, ce qui n'est pas très intéressant expérimentalement.

TABLE 6.17 – Optimisation des réponses.

Solution	Masse de KNO_3 (g)	pH	V Aliquat 336 ajouté (mL)	Triton X-100 (g)	Rendement d'extraction (%) Valeur ajustée	Désirabilité composite
1	1,5	5,0	1,5	0,3	72,46	1,0
2	1,0	3,7	1,5	0,3	53,08	1,0
3	0,61	3,8	1,5	0,3	88,58	1,0

6.10 Modélisation par l'intelligence artificielle (Artificial neural networks (ANN))

Un réseau neuronal artificiel est un outil mathématique. Il est utilisé pour prédire la relation linéaire ainsi que la relation non-linéaire entre plusieurs entrées et sorties pour un processus compliqué. ANN et MSR peuvent être utilisés séparément pour optimiser les paramètres de processus non linéaires d'extraction de notre colorant et hautement interconnectés dépendant des paramètres d'entrée.

L'ANN est considérée comme plus précise que le MSR en raison de la présence de faisceaux d'éléments hautement interconnectés appelés neurones.

Les couches d'entrée, cachée et de sortie sont les divisions distinctes de plusieurs neurones constituant le modèle de l'ANN.

Les unités d'exploitation qui agissent en tant que détecteurs de caractéristiques et introduisant la non-linéarité dans le réseau sont les couches cachées, qui peuvent être à architecture simple ou multiple. L'élaboration d'un modèle ANN dépend de plusieurs phases. La phase d'apprentissage et la phase de validation.

L'algorithme de rétro-propagation de Levenberg-Marquardt a été adopté pour créer et entraîner un modèle ANN à l'aide des données BBD présentées précédemment.

Cependant, les points de données ont été générés sur la base de l'équation polynomiale de second ordre de Box-Benkhen design.

Trois subdivisions des ensembles de données ont été générées. Chaque sous-ensemble contenait 10 % des données pour les tests, 10 % pour la validation et 80 % pour l'entraînement du réseau. Il convient de préciser que ces divisions ont été faites de manière totalement aléatoire. Les entrées et les sorties représentent des composants fixes dans la topologie (architecture) de l'ANN.

Parallèlement, le nombre de couches cachées et leurs neurones respectifs constituent une série d'éléments variables [67] -[69].

Généralement, les biais et les poids expriment les connexions entre chaque couche. Outre la topologie du réseau, les paramètres internes sont en fonction des données empiriques afin d'obtenir le meilleur ANN possible. Les données d'entrée du système pour le processus en cours sont la quantité de KNO_3 (g) (X_1), le pH de la solution aqueuse (X_2), Volume d'Aliquat 336 ajouté (mL) (X_3) et la masse du tensioactif non ionique (Triton X-100) (g)(X_4), tandis que la sortie du système est le rendement d'extraction du Bleu de Bézathrène. Une couche cachée a été choisie consistant en un nombre de neurones compris entre [2-14].

Le passage des variables réelles X aux variables centrées réduites x , et inversement, est donné par la formule suivante :

$$x = X - X_0/\Delta X \tag{6.21}$$

X_0 étant la valeur centrale en unités courantes et ΔX étant le pas).La figure 6.42 montre la structure simple de l'ANN actuelle :

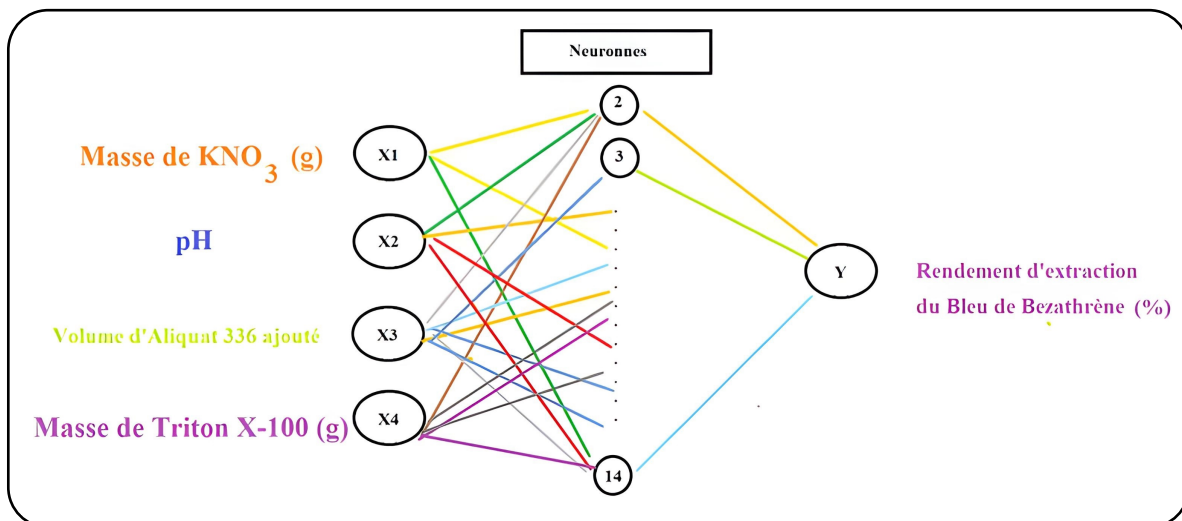


FIGURE 6.42 – Structure actuelle de l'ANN.

Pour évaluer la performance du modèle ANN dans la prédiction de la variable dépendante, l'erreur absolue moyenne (MAE), l'erreur quadratique moyenne (MSE), la racine

carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et l'écart moyen absolu (AAD) ont été appliqués comme fonctions d'erreur. Ces fonctions d'erreur ont été calculées comme suit (Selvakumar et al. 2019) [68, 70] :

$$MAE = (1/n) \sum_{i=1}^n |y_{model} - y_{exp}| \quad (6.22)$$

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{model} - y_{exp})^2}{n} \quad (6.23)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{model} - y_{exp})^2}{n}} \quad (6.24)$$

$$AAD(\%) = 100 \times (1/n) \left(\sum_{i=1}^n \frac{|y_{model} - y_{exp}|}{y_{exp}} \right) \quad (6.25)$$

Où

- ◆ y_{exp} : est la réponse expérimentale observée,
- ◆ y_{model} : est la valeur prédite de la réponse à l'aide du modèle,
- ◆ n : est le nombre de séries expérimentales,
- ◆ i : est l'indice des données.

Le logiciel MATLAB v.2018 a été utilisé pour la modélisation ANN.

Les résultats de la modélisation par ANN sont présentés dans le tableau suivant 6.18 :

TABLE 6.18 – La modélisation par ANN.

Ordre	A	B	C	D	Rendement d'extraction (%)	Valeur normalisée du rendement d'extraction (%)	Rendement prédit par ANN (%)
1	-1	0	1	0	60,8301	0,55771643	59,8507821
2	0	0	0	0	65,8747	0,63224006	66,1464711
3	1	0	0	1	73,5097	0,71843388	73,4280478
4	0	0	-1	1	31,7549	0,23278141	32,4005641
5	1	-1	0	0	79,4667	0,79175737	79,6223497
6	0	-1	0	-1	49,0667	0,43518355	49,4993148
7	1	0	-1	0	73,5376	0,71821859	73,4098605
8	0	1	-1	0	53,9206	0,49296323	54,3804896
9	-1	0	0	1	65,1894	0,63797532	66,6309808
10	-1	0	-1	0	43,7326	0,36113950	43,2441398
11	1	0	0	-1	72,9805	0,71368365	73,0267527
12	0	1	0	1	64,1191	0,60237053	63,6231199
13	-1	0	0	-1	25,6267	0,15773840	26,0609982
14	0	0	1	1	93,0362	0,98585966	96,0199371
15	0	-1	0	1	68,2667	0,64492177	67,2178109
16	1	1	0	0	90,3226	0,91678562	90,184624
17	0	-1	1	0	94,6667	0,97433562	95,0463967
18	0	0	-1	-1	38,7187	0,30735991	38,7008888
19	-1	-1	0	0	76,8000	0,74938359	76,0426508
20	0	1	1	0	34,1216	0,25934405	34,6445519
21	0	1	0	-1	21,4615	0,11302429	22,2835904
22	0	0	1	-1	12,7354	0,01005204	13,5845875
23	0	0	0	0	58,2173	0,63224006	66,1464711
24	-1	1	0	0	19,603	0,08096633	19,5753624
25	0	-1	-1	0	38,6667	0,30528290	38,5254243
26	1	0	1	0	97,2145	0,98258716	95,7434789
27	0	0	0	0	65,5655	0,63224006	66,1464711

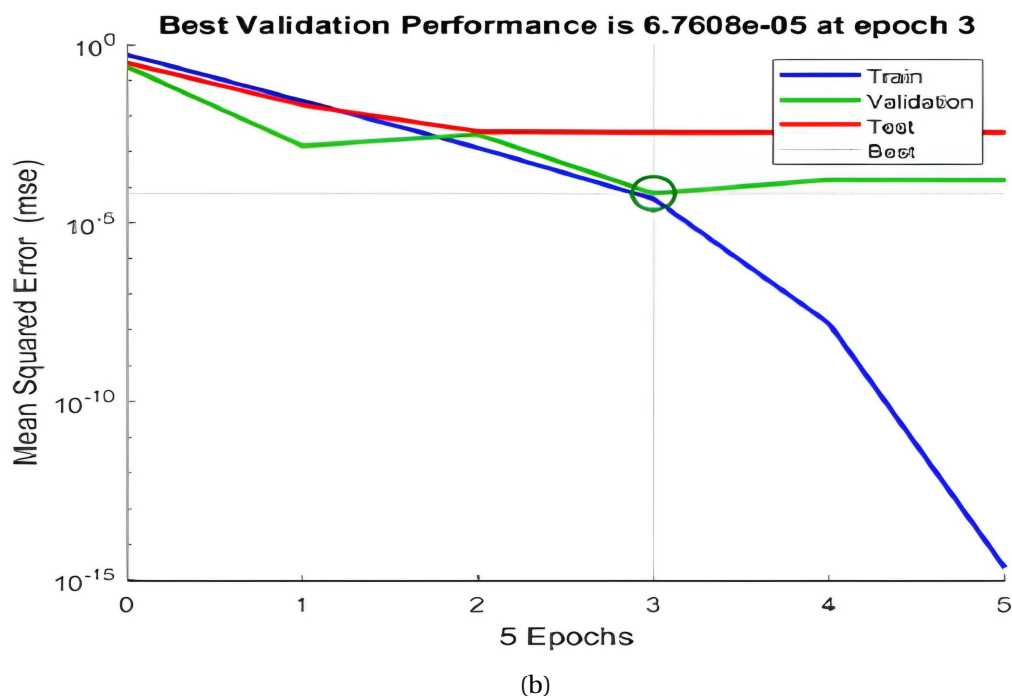
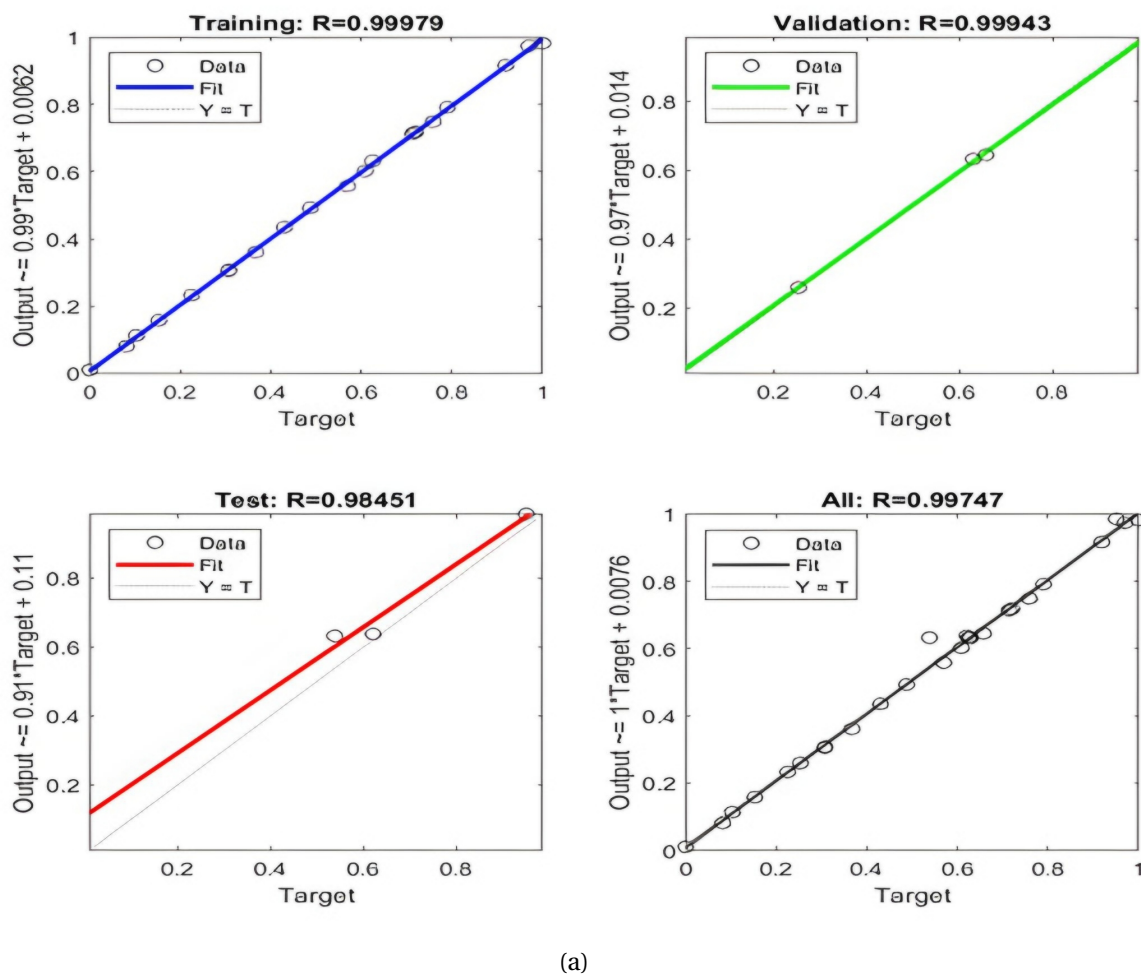


FIGURE 6.43 – (a) Graphique de régression illustrant la corrélation entre les valeurs de sortie prédites et expérimentales; (b) La performance du modèle ANN.

La figure (6.43) montre que l'apprentissage a convergé après 3 époques avec l'erreur quadratique moyenne la plus faible. Ainsi, lors de l'apprentissage itératif de l'ANN, le modèle a atteint une valeur R maximale de 0,99747 (Fig.6.43(a)) ainsi qu'une valeur MSE minimale de $6,7608.10^{-5}$ (Fig.6.43(b)) à 3 époques pour 10 neurones dans la couche cachée. Par conséquent, la meilleure architecture de réseau 4-10-1 est utilisée pour l'optimisation du processus, représentant 4 entrées dans la première couche, 10 neurones dans la couche cachée et une sortie dans la couche supérieure. La valeur R^2 proche de 1 et une faible valeur MSE indiquent que la performance du modèle développé est satisfaisante et correspond aux valeurs expérimentales d'extraction du Bleu de Bézathrène par point de trouble.

La fiabilité du modèle postulé pour prédire les données de sortie maximale a été confirmée tout en utilisant les points optimaux suggérant la ANN (La masse de KNO_3 : 1,808 g; pH initial de la solution= 5,55; le volume d'aliquat 336 ajouté : 1,91 mL et la masse du Triton X-100 : 0,1 g). Le rendement d'extraction du Bleu de Bézathrène enregistré expérimentalement était de 99,994 % suggérant l'adéquation et la validité du modèle. Cependant, les optimums obtenus par ANN ont permis un rendement d'extraction BB encore plus élevé qu'avec la modélisation basée sur MSR-BBD.

Enfin, pour analyser les performances des modèles MSR et ANN, les sorties ANN et BBD ont été comparées aux données réelles correspondantes.

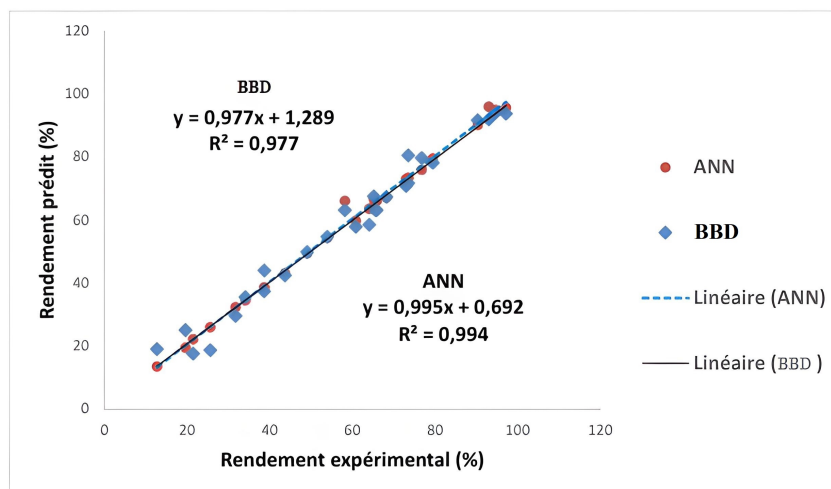


FIGURE 6.44 – Comparaison entre les valeurs prédites (BBD et ANN) et le rendement expérimental.

Pour vérifier l'adéquation des modèles donnés, le rendement d'extraction du Bleu de Bezathrène prédit par les modèles MSR et ANN a été comparé aux résultats expérimentaux obtenus expérimentalement dans le tableau 6.15 .

La figure 6.44 présente un diagramme de comparaison entre les valeurs prédites (BBD et ANN) et le rendement expérimental. Le coefficient de détermination $R^2 = 0,977$ pour le modèle MSR et $R^2 = 0,994$ pour l'ANN montre que les valeurs des prédictions basées sur le modèle sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. En conséquence, les

Conclusion générale

modèles proposés peuvent être considérés comme bien adaptés aux données et fournir des réponses stables. Cependant, comparé au modèle MSR, le modèle ANN a une capacité de prédiction et une précision plus élevées sur la base des résultats expérimentaux. La valeur R^2 étant plus proche de 1,0. Outre le coefficient de régression (R^2), les valeurs MAE, MSE, AAD et RMSE observées pour les deux modèles ont été déterminées pour fournir des indications statistiques sur la précision des prédictions du modèle. Les valeurs MAE, MSE, AAD et RMSE pour les modèles MSR et ANN ont été calculées et sont présentées dans le tableau 6.19.

TABLE 6.19 – Comparaison des valeurs MAE, MSE, AAD, et RMSE observées pour les deux modèles BBD et ANN.

Paramètres	BBD	ANN
Coefficient de régression	0,9770	0,9940
MAE	0,1930	0,0577
MSE	0,5082	0,0480
RMSE	0,7129	0,2191
ADD	0,1745	0,0924
Le modèle développé	Avec interaction	Sans interaction

La MAE (0,1930), MSE (0,5082), l'AAD (0,1745%) et la RSME (0,7129) pour le modèle MSR sont supérieurs à ceux (0,0577, 0,0480, 0,0924 % et 0,2191, respectivement) pour le modèle ANN. Cela signifie que le modèle ANN offre une capacité de modélisation supérieure à celle du modèle MSR.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Notre étude se situe dans le contexte de la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques ou inorganiques. Plus précisément, nous nous y sommes concentré sur l'utilisation d'une méthode respectueuse de l'environnement, à savoir l'extraction par point de trouble. Cette technique repose sur l'utilisation de tensioactifs non ioniques commerciaux, notamment le Triton X-100 et le Tween 40. Nous avons également examiné la possibilité d'améliorer cette méthode en associant le tensioactif non ionique à d'autres agents extractants. Cette approche vise à extraire de manière efficace des substances organiques telles que les colorants (bleu de bromophénol et bleu bézathrène) ou inorganiques telles que l'uranyle, qui sont au cœur de notre recherche.

Nous avons commencé notre recherche par l'examen du point de trouble du Triton X-100 et du Tween 40. Ce point de trouble est influencé par plusieurs facteurs, notamment les quantités de tensioactifs non ioniques et la présence d'additifs tels que les électrolytes ou les liquides ioniques. Notre objectif était de déterminer les conditions permettant de manipuler le Triton X-100 et le Tween 40 à température ambiante, en nous basant sur plusieurs expériences.

Les résultats révèlent que l'incorporation de sels de sodium diminue la température de trouble du Triton X-100 et du Tween 40, tout en entraînant une augmentation de la taille hydrodynamique des micelles, avec l'ordre suivant : $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$.

Dans le cadre de notre processus d'extraction par point de trouble à l'aide d'une solution micellaire de Triton X-100 et Tween 40, l'ajout de Na_2SO_4 permet de ajuster la température de trouble. L'extraction des ions UO_2^{2+} en solution aqueuse a été étudiée en utilisant l'extraction par point de trouble avec un mélange de surfactants non ioniques Triton X-100 et Tween 40, ainsi qu'un mélange d'agent extracteur D2EHPA/BMIMMESO₄ à partir de la solution aqueuse. L'utilisation de liquides ioniques BMIMMESO₄, caractérisés par leur large plage d'applications, présente divers avantages, notamment en termes de respect de l'environnement.

Un plan factoriel 3³ a été employé pour optimiser trois paramètres : le pH, le taux massique de Na_2SO_4 et la concentration du polluant inorganique uranyle [UO_2^{2+}]. Cette approche nous permet d'étudier l'effet de chaque paramètre individuellement ainsi que leurs interactions. Ainsi, nous pouvons rapidement déterminer les conditions expérimentales optimales pour le processus d'extraction. En utilisant cette méthodologie, nous avons élaboré le modèle mathématique correspondant pour l'uranyle à température ambiante, comme

indiqué ci-dessous :

$$Y(\%) = 90,76 - 3,12S + 2,11PC + 1,83SC + 4,132S^2 - 8,179C^2 \quad (6.26)$$

L'effet le plus significatif sur l'extraction de l'uranyle est attribué à l'interaction entre le pH de la solution et la concentration de l'uranyle, puis à l'interaction entre le Na_2SO_4 (% p/p) et la concentration de l'uranyle. Cette optimisation a montré que les meilleures conditions étaient obtenues pour un pH de 3,0, un Na_2SO_4 (% p/p) de 9,0 et une concentration de $[\text{UO}_2^{2+}]$ de 5,50 mM, avec un rendement d'extraction de 99,4 % en une seule étape.

La deuxième partie de travail s'inscrit dans le cadre de l'application des statistiques dans le domaine de l'extraction par point de trouble. Plus particulièrement, l'objet du travail est d'appliquer les plans d'expériences de Taguchi.

La méthode de Taguchi emploie un plan expérimental robuste visant à identifier les facteurs les plus significatifs tout en minimisant les coûts, réduisant considérablement la durée des expérimentations et limitant le nombre d'essais nécessaires.

L'analyse statistique du procédé d'extraction de BBP par l'extraction par point de trouble a été réalisée en utilisant la méthode de Taguchi, avec un plan orthogonal L_9 (3^4). Cette étude a inclus plusieurs paramètres tels que la concentration de BBP, la concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100), la quantité de sel de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et la concentration d'Aliquat 336. Les résultats obtenus sont analysés par le ratio signal/bruit et l'analyse de variance.

Les résultats ont révélé que la concentration d'Aliquat 336 était le paramètre le plus crucial, contribuant à hauteur de 43 % à la détermination du rendement d'extraction BBP. Ensuite, la concentration en tensioactif (Triton X-100) a été identifiée comme le deuxième paramètre le plus important, avec une contribution de 29 %. Enfin, la concentration de BBP a été identifiée, avec une contribution de 26 % à la détermination du rendement d'extraction. Le rendement d'extraction optimal BBP a été atteint lorsque les paramètres étaient réglés à leurs niveaux optimaux, à savoir A_2 , B_2 , et D_3 .

La troisième partie de ce travail concerne l'étude statistique du procédé d'extraction de BB. Cette analyse a été menée à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) en utilisant les plans de Box-Behnken (BBD). L'étude expérimentale a révélé que de nombreux facteurs peuvent influencer le rendement de l'extraction du BB. Cependant, seuls certains de ces facteurs, à savoir la quantité de KNO_3 (A), Le pH de la solution aqueuse (B), volume d'Aliquat 336 ajouté (C) et concentration du tensioactif non ionique (Triton X-100) (D), peuvent être considérés comme les paramètres clés qui déterminent l'efficacité du processus.

La convergence de l'apprentissage après 3 époques, atteignant une valeur R maximale de 0,99747 et une valeur MSE minimale de $6,7608 \cdot 10^{-5}$ avec une architecture de réseau 4-10-1. Cette configuration, composée de 4 entrées, 10 neurones dans la couche cachée et une sortie, est retenue comme étant la plus performante pour optimiser le processus. Les valeurs R^2 proches de 1 et la faible valeur MSE indiquent que le modèle développé satisfait

aux valeurs expérimentales d'extraction du Bleu de Bezathrène par point de trouble.

La fiabilité du modèle a été confirmée en utilisant les points optimaux suggérés par l'ANN (La masse de KNO_3 : 1,808 g; pH initial de la solution = 5,55; le volume d'Aliquat 336 ajouté : 1,91 mL et la masse du Triton X-100 : 0,1 g). Le rendement d'extraction expérimental enregistré était de 99,994 %, confirmant ainsi l'adéquation et la validité du modèle. Notamment, les résultats optimaux obtenus par ANN ont généré un rendement encore plus élevé que celui obtenu par la modélisation basée sur MSR-BBD.

L'évaluation des performances des modèles MSR et ANN a été réalisée en comparant les sorties ANN et BBD aux données réelles correspondantes.

La comparaison entre les modèles MSR et ANN pour prédire le rendement d'extraction du Bleu de Bezathrène montre une excellente adéquation aux résultats expérimentaux. Les coefficients de détermination élevés (R^2) de 0,977 pour le modèle MSR et 0,994 pour l'ANN indiquent une forte concordance entre les prédictions et les données expérimentales, suggérant une adaptation robuste aux données. Cependant, l'ANN démontre une capacité de prédiction et une précision supérieure, avec un R^2 plus proche de 1,0 par rapport au modèle MSR. Les valeurs MAE, MSE, AAD et RMSE, confirment ces conclusions en fournissant des indications statistiques sur la précision des deux modèles. En somme, les modèles proposés, bien que tous deux adaptés, montrent que l'ANN offre une meilleure capacité de prédiction basée sur les résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] Chahar, M., Khaturia, S., Singh, H., Solanki, V., Agarwal, N., Sahoo, D., Yadav, V. & Patel, A. Recent advances in the effective removal of hazardous pollutants from wastewater by using nanomaterials—a review. *Frontiers In Environmental Science*. (2023).
- [2] Islam, T., Repon, M., Islam, T., Sarwar, Z. & Rahman, M. Impact of textile dyes on health and ecosystem : A review of structure, causes, and potential solutions. *Environmental Science And Pollution Research*. **30**, 9207-9242 (2023).
- [3] Singh, H., Khaturia, S., Chahar, M. & Bishnoi, A. Membrane and Membrane-Based Processes for Wastewater Treatment. *Membrane And Membrane-Based Processes For Wastewater Treatment*. pp. 51-65 (2023).
- .
- [4] Tan, K., Vakili, M., Horri, B., Poh, P., Abdullah, A. & Salamatinia, B. Adsorption of dyes by nanomaterials : recent developments and adsorption mechanisms. *Separation And Purification Technology*. **150** pp. 229-242 (2015).
- [5] Titchou, F., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Akbour, R., Nidheesh, P. & Hamdani, M. Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. *Chemical Engineering And Processing-Process Intensification*. **169** pp. 108631 (2021).
- [6] Halko, R., Hagarová, I. & Andruch, V. Innovative approaches in cloud-point extraction. *Journal Of Chromatography A*. **1701** pp. 464053 (2023).
- [7] Gao, S., Sun, T., Chen, Q. & Shen, X. Improvement of the cloud point extraction of uranyl ions by the addition of ionic liquids. *Journal Of Hazardous Materials*. **263** pp. 562-568 (2013).
- [8] Zana, R. Dynamics of surfactant self-assemblies : micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases. (CRC press,2005).
- [9] Sardi, A. Effet De La Nature De La Chaîne Hydrophobe Sur Les Propriétés D'un Système Mixte Non Ionique Fluoré-cationique, Université Ahmed Ben Bella - Oran 1, 2009.
- [10] Rahmouna, S. Extraction par point de trouble de polluants sous chauffage classique et sous micro-ondes. Optimisation des procédés, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2020.
- [11] Cherifa, Z. Caractérisation Physicochimique De Systèmes Tensioactifs Mixtes, Université Mustapha Stambouli - Mascara, 2021.

- [12] Rosen, M. Surfactants and Interfacial Phenomena : Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [13] Porter, M. Handbook of surfactants. (Springer,2013).
- [14] Potiron, C. Etude des systemes polyelectrolyte/tensioactif en phase aqueuse et a l'interface liquide/gaz application a l'elaboration de micro-capsules (Université Montpellier II,2005).
- [15] Schramm, L. Surfactants : fundamentals and applications in the petroleum industry. (Cambridge university press,2000).
- [16] Granet, M. Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition-dipolaire. (Université de Limoges,2007). .
- [17] TALBI, Z. Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques. (Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie, Oran,2007).
- [18] Zeyneb, S. Séparation Des Ions De Lanthane(iii) Par La Technique De Point De Trouble. Optimisation Expérimentale Et Statistique. (Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen,2020).
- [19] Naous, M. Effet De La Longueur De La Chaîne Sur Les Propriétés Physico Chimiques D'un Système Tensioactif Mixte Cationique/non-ionique, Université Ahmed Ben Bella - Oran 1, 2010.
- [20] Dahbia,Z. Extraction Des Hydrocarbures Aromatiques À Partire D'une Coupe Pétrolière Par Microémulsion, Université M'hamed Bougara - Boumerdes, 2007.
- [21] Safia,D-B. Interaction Tensioactifs/ Polymeres Et Leurs Influence Sur Le Comportement de Phases, Université Saad Dahleb - Blida, 2015.
- [22] Sanaa,N T. Extraction Par Coacervat De Polluants Inorganiques : UO_2^{2+} , Sm^{3+} Et La^{3+} / Optimisation du Procédé, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2016.
- [23] Boukar,M Synthèse Et Étude Des Propriétés Tensioactives De Nouveaux Tensioactives Non Ioniques, Université Ahmed Ben Bella - Oran 1, 2011.
- [24] Boukerche,T Synthèse De Nouvelles Molécules Tensioactives Non Ioniques Par Voie Enzymatique, Université Ahmed Ben Bella - Oran 1, 2007.
- [25] Amina Rim,S Extraction Par Membranes Liquides Supportées Et Par Point De Trouble Du Chrome (111). Optimisation Des Procédés, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2015.
- [26] Zeyneb,S. Etude De La Formulation D'émulsion Dans L'extraction Du Plomb(ii) Par Membrane Liquide, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2012.
- [27] Oukebdane, K., Semmoud, R. & Didi, M. Cloud point extraction of Telon Orange anionic azo-dye from aqueous sulphate solutions using Aliquat 336 ionic liquid/Tween 40 as extracting system : factorial design optimization methodology. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. **247** pp. 272-280 (2022).

- [28] Hinze, W. & Pramauro, E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions) : theory and applications. *Critical Reviews In Analytical Chemistry*. **24**, 133-177 (1993).
- [29] Boulenouar, I. Synthèse Des Acides Phosphoniques Et Leurs Applications A L'extraction Liquide-liquide Des Actinides Et Des Lanthanides, Ph.D. thesis, Université Djillali Liabès - Sidi Bel Abbès, 2016.
- [30] Bezerra, M., Arruda, M. & Ferreira, S. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques : a review. *Applied Spectroscopy Reviews*. **40**, 269-299 (2005).
- [31] Xie, S., Paau, M., Li, C., Xiao, D. & Choi, M. Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction. *Journal Of Chromatography A*. **1217**, 2306-2317 (2010).
- [32] Belarbi, H. Système Micellaire Mixte Non Ionique-cationique : Propriétés Et Applications, Master's thesis, Université Ahmed Ben Bella - Oran 1, 2007.
- [33] Kumar, S. & Khan, Z. Clouding phenomenon in ionic micellar solutions : role of the counterion. *Journal Of Surfactants And Detergents*. **7** pp. 367-371 (2004).
- [34] Semmoud, R. Extraction Du Cuivre(II) Par Coacervat, Master's thesis, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2016.
- [35] Ferrah Nacer, M. Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd (II), Cu (II), U (VI) et Eu (III), Ph.D. thesis, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2013.
- [36] Penfold, J., Tucker, I., Thomas, R., Staples, E. & Schuermann, R. Structure of mixed anionic/nonionic surfactant micelles : experimental observations relating to the role of headgroup electrostatic and steric effects and the effects of added electrolyte. *The Journal Of Physical Chemistry B*. **109**, 10760-10770 (2005).
- [37] Semmoud, R., Didi, M. & Others 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.. *Desalination And Water Treatment*. **152** pp. 393-400 (2019).
- [38] Gu, T. & Galera-Gomez, P. Clouding of Triton X-114 : the effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in the presence of ionic surfactants. *Colloids And Surfaces A : Physicochemical And Engineering Aspects*. **104**, 307-312 (1995).
- [39] Nekouei, S. & Nekouei, F. Application of cloud point extraction for the determination of manganese (II) in water samples. *Chiang Mai J Sci*. **42**, 417-28 (2015).
- [40] Rahman, M., Rub, M., Hoque, M., Khan, M. & Asiri, A. Clouding and thermodynamic behaviours of nonionic surfactant : Effects of cefixime trihydrate drug and different electrolytes. *Journal Of Molecular Liquids*. **312** pp. 113366 (2020).

- [41] Khan, S., Krishna, D. & Shyamala, P. Determination of thermodynamic parameters for cloud point extraction of Arsenazo-III and Magdala Red dyes using mixed micelles : An essential requirement for high performance. *Journal Of The Indian Chemical Society*. **98**, 100142 (2021).
- [42] Villemin, D. & Didi, M. Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review). *Oriental Journal Of Chemistry*. **29**, 1267-1284 (2013).
- [43] Parikh, J., Rathore, J., Bhatt, D. & Desai, M. Clouding behavior and thermodynamic study of nonionic surfactants in presence of additives. *Journal Of Dispersion Science And Technology*. **34**, 1392-1398 (2013).
- [44] Haddou, B., Canselier, J. & Gourdon, C. Cloud point extraction of phenol and benzyl alcohol from aqueous stream. *Separation And Purification Technology*. **50**, 114-121 (2006).
- [45] Sado, G. & Sado, M. Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité. (Afnor Paris,2000).
- [46] Box, G., Hunter, J., Hunter, W. & Others Statistics for experimenters. *Wiley Series In Probability And Statistics*. (2005).
- [47] Goupy, J. & Creighton, L. Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom. (Hachette,2006)
- [48] Boukar, M. Extraction liquide-solide des polluants inorganiques par des matériaux poreux, Université Ahmed Ben Bella - Oran 1 (2020).
- [49] Shokrollahi, A. & Zare, E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results. *Journal Of Molecular Liquids*. **219** pp. 1165-1171 (2016).
- [50] Nogueira Duarte, L. Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. (2005).
- [51] Souad, F. Extraction par coacervat des colorants industriels. (Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen,2020)
- [52] Benkhedja, H. Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs, (2015).
- [53] Berkane, N., Meziane, S. & Aziri, S. Optimization of Congo red removal from aqueous solution using Taguchi experimental design. *Separation Science And Technology*. **55**, 278-288 (2020).
- [54] Pundir, R., Chary, G. & Dastidar, M. Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of copper and nickel by growing *Aspergillus* sp.. *Water Resources And Industry*. **20** pp. 83-92 (2018).
- [55] Arbab-Zavar, M., CHamsaz, M., Youssefi, A. & Aliakbari, M. Multivariate optimization on flow-injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry of cadmium. *Talanta*. **97** pp. 229-234 (2012).

- [56] Abdessalem, A., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M. & Oturan, M. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Applied Catalysis B : Environmental*. **78**, 334-341 (2008).
- [57] Belbachir, I. & Makhoukhi, B. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers*. **75** pp. 105-111 (2017).
- [58] Ji, Y., Wu, L., Lv, R., Wang, H., Song, S. & Cao, M. Facile cloud point extraction for the separation and determination of phenolic acids from dandelion. *ACS Omega*. **6**, 13508-13515 (2021).
- [59] Akl, Z. Micelle-mediated preconcentration using cationic surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry*. **308**, 693-700 (2016).
- [60] Liu, H., Zhang, Y., Huang, J., Liu, T., Xue, N. & Shi, Q. Optimization of vanadium (IV) extraction from stone coal leaching solution by emulsion liquid membrane using response surface methodology. *Chemical Engineering Research And Design*. **123** pp. 111-119 (2017).
- [61] Benyahia, N., Belkhouche, N. & Jönsson, J. A comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi (III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*. **2**, 1756-1766 (2014).
- [62] Lai, T., André, C., Chirinos, R., Nguyen, T., Larondelle, Y. & Rogez, H. Optimisation of extraction of piceatannol from *Rhodomyrtus tomentosa* seeds using response surface methodology. *Separation And Purification Technology*. **134** pp. 139-146 (2014).
- [63] Montgomery, D. Design and analysis of experiments. (John wiley & sons,2017)
- [64] Ferreira, S., Bruns, R., Ferreira, H., Matos, G., David, J., Brandão, G., Silva, E., Portugal, L., Dos Reis, P., Souza, A. & Others Box-Behnken design : An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*. **597**, 179-186 (2007).
- [65] Evans, M. Optimisation of manufacturing processes : a response surface approach, CRC Press (2022).
- [66] Liang, F, Sun, L., Zeng, Z. & Kang, J. Treatment of surfactant wastewater by foam separation : Combining the RSM method and WOA-BP neural network to explore optimal process conditions. *Chemical Engineering Research And Design*. **193** pp. 85-98 (2023).
- [67] W. Alloun, M. Berkani, A. Benaissa, A. Shavandi, M. Gares, C. Danesh, D. Lakhdari, A. A. Ghfar, and N. K. Chaouche, *Waste valorization as low-cost media engineering for auxin production from the newly isolated Streptomyces rubrogriseus AW22 : Model development*, *Chemosphere*, **326**, 138394 (2023).

- [68] Maleki-Kakelar, M., Aghaeinejad-Meybodi, A., Sanjideh, S. & Azarhoosh, M. Cost-effective optimization of bacterial urease activity using a hybrid method based on response surface methodology and artificial neural networks. *Environmental Processes*. **9**, 7 (2022).
- [69] Mondal, P., Sadhukhan, A., Ganguly, A. & Gupta, P. Optimization of process parameters for bio-enzymatic and enzymatic saccharification of waste broken rice for ethanol production using response surface methodology and artificial neural network–genetic algorithm. *3 Biotech*. **11** pp. 1-18 (2021).
- [70] Sivamani, S., Selvakumar, S., Rajendran, K. & Muthusamy, S. Artificial neural network–genetic algorithm-based optimization of biodiesel production from *Simarouba glauca*. *Biofuels*. **10**, 393-401 (2019).
- [71] Kadous, A. Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions solide-liquide & membrane liquide supportée, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2011).
- [72] Rabier, F. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, Ph.D. thesis, 2007.
- [73] Tinsson, W. Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. (Springer Science & Business Media, 2010).
- [74] Goupy, J. & Creighton, L. Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom. (Hachette, 2006).
- [75] Dumoulin, J. & Soleil, P. Application d'un plan d'expériences pour l'optimisation de la synthèse industrielle du polystyrène expansible (PSE).
- [76] Jacques L. Goupy, Pratiquer les plans d'expériences, Dunod, 2005.
- [77] Bidyut K. Paul and Satya P. Moulik, Ionic liquid-based surfactant science : formulation, characterization, and applications, John Wiley & Sons, 2015.
- [78] Brahim Guezzen, *Les Liquides Ioniques & Le D2ehpa/tbp Dans L'extraction Liquide-liquide De Zn(ii), Cd(ii) & Hg(ii)*, PhD thesis, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2014.
- [79] Medjahed, B. Etude Expérimentale Et Théorique Du Procédé D'extraction Et Du Transport De Cations Métalliques À Travers Une Membrane Liquide Supportée, Liquide-liquide Et Liquide-solide, PhD thesis, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2014.
- [80] Lazzús, J. A group contribution method to predict the melting point of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*. **313** pp. 1-6 (2012).
- [81] Zhao, H. Innovative applications of ionic liquids as “green” engineering liquids. *Chemical Engineering Communications*. **193**, 1660-1677 (2006).
- [82] Earle, M., Gordon, C., Plechkova, N., Seddon, K. & Welton, T. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Analytical Chemistry*. **79**, 758-764 (2007).

- [83] Nasirpour, N., Mohammadpourfard, M. & Heris, S. Ionic liquids : Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. *Chemical Engineering Research And Design*. **160** pp. 264-300 (2020).
- [84] Endres, F. & El Abedin, S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **8**, 2101-2116 (2006).
- [85] Branco, L., Rosa, J., Moura Ramos, J. & Afonso, C. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry–A European Journal*. **8**, 3671-3677 (2002). .
- [86] Nordness, O. & Brennecke, J. Ion dissociation in ionic liquids and ionic liquid solutions. *Chemical Reviews*. **120**, 12873-12902 (2020).
- [87] Cammarata, L., Kazarian, S., Salter, P. & Welton, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **3**, 5192-5200 (2001). .
- [88] Kaid, M. Synthèse D'acides Phosphoniques Préparation De Catalyseurs Applications A La Catalyse Et A L'extraction Du Zn(ii), Cu(ii) Et La(iii), Ph.D. thesis, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2009.

Résumé

L'objectif de cette étude est centré sur l'extraction de deux types de polluants organiques : le polluant Bleu de Bromophénol (BBP) et le Bleu de Bézathrène (BB), ainsi que le polluant inorganique l'uranyle, présents dans un milieu aqueux. Cette investigation utilise la technique d'extraction assistée par les tensioactifs non ioniques Triton X-100 et Tween 40. Les expériences ont été réalisées en tenant compte de divers paramètres opérationnels tels que le pH, la masse de tensioactif, la durée de contact, la concentration, etc. Un plan factoriel 3^3 a été employé pour optimiser trois paramètres : le pH, le taux massique de Na_2SO_4 , et la concentration du polluant inorganique uranyle [UO_2^{2+}]. L'analyse statistique du procédé d'extraction du BBP par la méthode de l'extraction par point de trouble a été effectuée en utilisant la méthodologie de Taguchi, avec un plan orthogonal L_9 (3^4). La troisième partie de cette étude s'est concentré sur l'analyse statistique du procédé d'extraction du BB. Cette analyse a été réalisée à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) en utilisant les plans de Box-Behnken (BBD). Enfin, l'évaluation des performances des modèles MSR et ANN a été effectuée en comparant les sorties de l'ANN et du BBD avec les données réelles correspondantes.

Mots clés : Plan factoriel, Triton X-100, Aliquat 336, Uranyle, BBP, BB, Modélisation.

Abstract

The objective of this study is the extraction of two types of organic pollutants : the pollutant Blue of Bromophenol (BBP) and Blue of Bezathrene (BB), as well as the inorganic contaminant uranyl, present in aqueous environment. This investigation uses the extraction technique assisted by the non-ionic surfactants Triton X-100 and Tween 40. The experiments were carried out taking into account various operating parameters such as pH, surfactant mass, contact duration, concentration, etc. A factor plan 3^3 was used to optimize three parameters : pH, mass ratio of Na_2SO_4 , and concentration of the inorganic pollutant uranyl [UO_2^{2+}]. The statistical analysis of the BBP extraction process by the disturbance point extraction method was performed using the Taguchi methodology, with an orthogonal plan L_9 (3^4). The third part of this study focused on the statistical analysis of the BB extraction process. This analysis was carried out using the Response Surface Methodology (RSM) using the Box-Behnken plans (BBD). Finally, the performance assessment of the RSM and ANN models was carried out by comparing the outputs of the ANN and BBD with the corresponding actual data.

Keywords : Factorial Plan, Triton X-100, Aliquat 336, Uranyl, BBP, BB, Modeling.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التركيز على إستخراج نوعين من الملوثات العضوية: الملوث الأزرق البروفينول (BBP) و البازيتريون (BB)، فضلاً عن الملوث غير العضوي اليورانيلي الموجودة في البيئة المائية، حيث تستخدم هذه التحقيقات تقنيات التعدين المساعدة من المواد الحافظة للتوتر غير الأيونية Triton X-100 و Tween 40. كما تم إجراء الاختبارات مع مراعاة مختلف المعايير التشغيلية مثل: ال pH، وزن المواد النشطة الجانبية، مدة الإتصال والمحتوى وما إلى ذلك. وكذا تم استخدام التصميم العاملي ³ لتحسين ثلاثة معايير: ال pH، والنسبة الكليية من ملح كبريتات الصوديوم (Na₂SO₄) ومستوى التلوث غير العضوي اليورانيل (UO₂²⁺)، مع إجراء تحليل إحصائي لعملية إستخراج BBP باستخدام طريقة إستخراج النقطة السحابية بالإعتماد على منهجية Taguchi، مع خط و L₉ الرمزية (⁴3)؛ وفي الجزء الثالث من هذه الدراسة كان التركيز على التحليل الإحصائي لعملية إستخراج BB، وإجراء هذا التحليل باستخدام أساليب مساحة الاستجابة (MSR) إعتقاداً على خطوط بوكس-بينكن (BBD). وأخيراً، تم تقييم أداء النماذج RSM و ANN عن طريق مقارنة النتائج من ANN و BBD مع البيانات الحقيقية المناسبة.

الكلمات المفتاحية: التصميم العاملي، Triton X-100, Aliquat 336, Uranyl, BBP, BB، نموذج.

Extraction of Uranium (VI) with Triton X-100/Tween-40/D2EHPA/ BMIMMeSO₄: Factorial Design Optimization from Cloud Point

Djebbari, Nouredine; Didi Mohamed, Amine^{+}, Amara, Afaf; Didi, Amel*

Tlemcen University, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Laboratory of Separation and Purification Technologies, ALGERIA

ABSTRACT: *This work reports the Uranyl (UO_2^{2+}) extraction from water by the Triton X-100 / Tween-40 / D2EHPA / BMIMMeSO₄ by two aqueous phases or Cloud Point Extraction (CPE). The procedure has been developed to extract uranium (VI) using a mixture of non-ionic surfactants: Triton X-100 and Tween-40 in different contexts, and a mixture of lipophilic chelating extracting agent D2EHPA/ BMIMMeSO₄. The UO_2^{2+} sample was analyzed by UV-Visible spectroscopy. A mixture of 100 μ L of Arsenazo III and 100 μ L of UO_2^{2+} in a medium whose pH was equal to 2.0. The interaction product of Arsenazo III with UO_2^{2+} was determined at $\lambda_{max} = 653$ nm. Three key variables: initial pH value, ion strength, and initial uranyl concentration have been studied by the 3^3 factorial design methods, in order to find the optimum conditions for uranium (VI) extraction. The temperature, the time, the concentrations of Triton X-100, and Tween-40 were fixed: $T = 25^\circ C$, time = 24 hours, Triton X-100 (8%), and Tween-40 (2%). The optimal extraction of uranium (VI) by Micelle-Mediated Extraction (CPE) procedure was obtained for $pH = 3.0$, Na_2SO_4 (% w/w) = 9.0 and $[UO_2^{2+}] = 5.50$ mM. This system has research value and application in wastewater treatment.*

KEYWORDS: *Cloud point extraction; Uranyl ion; Triton X-100; Tween 40; D2EHPA; Design of Experiments (DOE).*

INTRODUCTION

Uranium, a weekly radioactive and toxic metal, is widespread in the environment, found at low levels in soils, waters, and rocks. Its disposal of wastewater is of great importance. In the nuclear industry and mining, uranium and its compounds are potentially toxic [1-4]. This toxicity can be caused by breathing air containing uranium dust or by eating substances contaminated by uranium [5-7]. The uranium separation from its

associated components becomes necessary in view of its increased demand. Effective methods are increasingly being developed to separate uranium from the various flux encountered at the various stages of nuclear fuel cycle; although solvent extraction methods are the backbone of the nuclear reprocessing industry. The use of green and sustainable technology requires alternative processes with a lower organic solvent use.

**To whom correspondence should be addressed.*

+ E-mail: madidi13@yahoo.fr , ma_didi@mail.univ-tlemcen.dz

1021-9986/2023/7/2106-2114 9/5.09

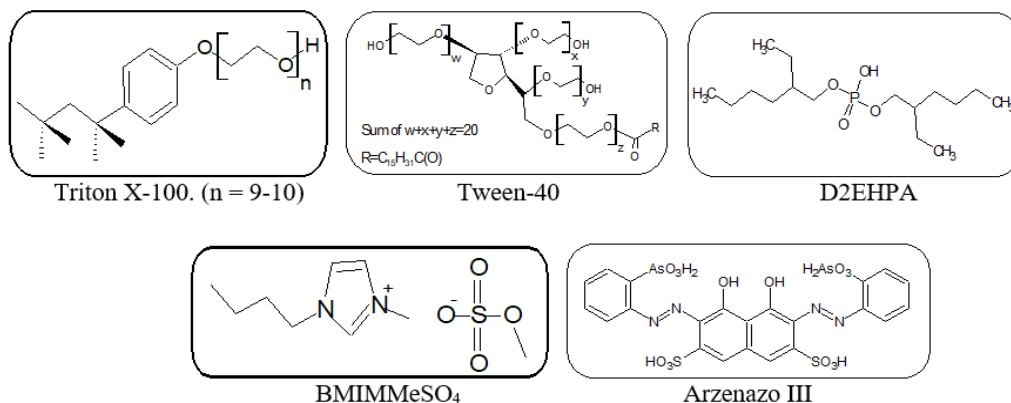


Fig. 1: Structures

To study the extraction of uranium (VI) using different techniques such as solvent extraction which uses large quantities of organic solvents [8], several investigations have been carried out [1,9,10]: ion exchange [11,12], adsorption [13-16], electrochemical membrane separation [8,17], and other techniques [7,18]. For technical and economic reasons, these processes do not respect environmental regulations.

Alternatively, Cloud Point Extraction (CPE) was generally observed in nonionic surfactant micelles solutions when the temperature of the surfactant solution is raised to a certain value [19-23]. This process can be used for the extractive pre-concentration, separation and purification of metal ions, metal chelates, biomaterials and organic compounds [25]. Not requiring the presence of organic diluents is the fact that it is primarily a two-phase aqueous process. High values of concentration factors can be achieved compared to organic solvent extraction. Extraction technology using benign phases for the environment replaces the volatile organic solvents used in conventional solvent extraction technologies. CPE is based on the phase separation phenomenon, exhibited by micelles solutions of nonionic surfactants [24].

Factorial design optimization has proven its usefulness to obtain empirical linear models relating process response to process factors [25,26].

The aim of this work is to study the effect of factorial design on the operating parameters such as the uranyl ions concentration, Na₂SO₄ salt, and initial pH, in order to find the optimum conditions for uranium (VI) extraction. The temperature, the time, the concentrations of Triton X-100 and Tween-40 were fixed: T = 25°C, t = 24 hours, Triton X-100 (8%) and Tween-40 (2%).

The influences of uranyl ions concentration, Na₂SO₄ salt, and the initial pH, and their interactions on the extraction yield of uranyl ions were investigated herein using the 3³ factorial designs.

EXPERIMENTAL SECTION

Reagents

Uranyl acetate dihydrate (390.13g/mol), NaCl 99%, Na₂SO₄ 99%, CH₃COONa 99%, Na₂S₂O₃ 99%, KBr 99% and KNO₃ 99% were supplied from Merck. The nonionic surfactants used in this study were p-octylpolyethylene glycol phenyl ether (Triton X-100 – Fig. 1) having an HLB value of 13.5 and a critical micelle concentration CMC equal to 3.0×10⁻⁴ M at 25 °C and, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate (Tween-40 – Fig. 1) having an HLB value of 15.6 and a critical micelle concentration CMC equal to 2.7×10⁻² M at 25 °C provided from Biochem Chemopharma and Fluka, respectively. Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA – Fig. 1) (322.43g/mol) from Fluka and 1-butyl-3-methylimidazolium-methyl sulfate (BMIMMeSO₄, 98% – Fig. 1) (250.32g/mol) were obtained from Sigma-Aldrich. 2,2'-(1,8-dihydro-3,6-disulfanaphthylene-2,7-bisazo) bisbenzenearsonic acid (Arsenazo III- Fig. 1) (776.36g/mol). Buffer solution at pH equal to 2.07 prepared by ammonium acetate and hydrochloride acid (37%), were supplied by Merck. Ultrapure water was prepared in the laboratory.

Instruments

The UV-Visible absorbance of solutions was measured using SPECORD 210/Plus UV-Vis spectrophotometer. For pH measurements, pH-ORP-TEMP Bench Meter AD1030 was used. Thermostatic water bath (Thermo-Circulator) preserved at the distinct temperature, was

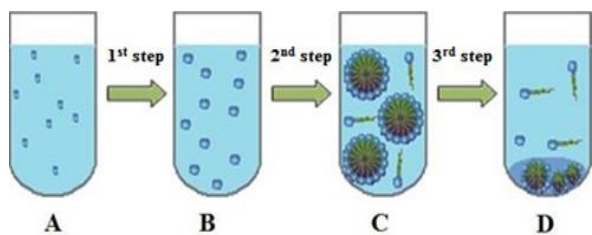


Fig. 2: Principle of cloud point extraction

(A): Solute solution; (B): Formation of complexes after addition of complexing agent;
(C): Trapping of complexes inside micelles; (D): phase separation following the temperature rise.

applied for CPE. The weighing was made with an electronic analytical balance type Carat Series OHAUS Item: PAJ1003. The preparation of ultra-pure water was carried out by the YOUNG LIN distiller. The volumes were collected using micropipettes (SCI LOGEX 100 - 1000 μL).

Extraction procedure of uranyl ions

The CPE extraction operation was based on the following steps (Fig. 2) [29].

The balance established between the two obtained phases depends on certain parameters such as the nature and the concentration of the surfactant, those of the chelating agent, ionic strength, temperature, etc.

CPE is carried out in graduated tubes; the Triton X-100 (8%) and Tween-40 (2%) were mixed as non-ionic surfactants. A mixture of D2EHPA (0.02 g) and BMIMMeSO₄ (0.02 g), Na₂SO₄ salt (8%, 9%, 10%), and then top up 10 mL with a uranium (VI) solution (10⁻⁴ M, 5.5 10⁻⁴ M, 10⁻³ M) after pH adjustment (3, 4, 5, 6). After stirring the mixture, it was allowed to stand at 25°C for 24 hours; the coacervate phase was distinguished from the dilute phase. The latter is measured by UV-Vis spectrophotometer.

The UO₂²⁺ sample was analyzed by a mixture of 100 μL of Arsenazo III and 100 μL of UO₂²⁺ in a medium whose pH was equal to 2.0. The interaction product of Arsenazo III with UO₂²⁺ was determined at $\lambda_{\text{max}} = 653 \text{ nm}$ [27-31].

These phenomena are explained as follows: in the first extraction case, uranyl ions were fixed on the negative micelles' surface [13, 14]. But in the second case, the increase in UO₂²⁺ extraction yield in presence of BMIMMeSO₄ is due to the formation of big mixed micelles in which UO₂²⁺ was complexed both by D2EHPA anion [32].

The percentage of extracted uranyl ions was determined as (Equation 1):

$$\text{Yield}(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

where C_i and C_e were the initial, and equilibrium UO₂²⁺ concentrations (mol L⁻¹, respectively)

RESULTS AND DISCUSSION

Factorial design study

The present study deals with the optimization of the uranium (VI) extraction.

The regression equation of matrice was represented by the following expression (Eq. 2):

$$\begin{aligned} E(\%) = & a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 \\ & + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{11}X_1^2 \\ & + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 \end{aligned} \quad (2)$$

In our investigations, a series of 27 tests were conducted using a 3³ factorial experience plan, varying three key variables: pH value (X_1), ion strength (X_2), and initial uranyl concentration (X_3). Three levels of variation for each parameter were considered and summarized in (Table 1) [32].

As a result, 27 experiments with all possible combinations of variables were conducted at room temperature to which three center points were added to estimate the error. The results of the uranyl extraction process were expressed in terms of extraction efficiency, considered to be the response function in the process studied. These results are summarized in Table 2.

Preliminary observations show that extraction yields according to the parameters of the experiment reach values of 72.2 to 99.4% under certain operating conditions. From Table 2, it already appears that the highest yield extraction value (99.4%) was obtained for a minimum pH value, an average initial uranyl concentration, and an average Na₂SO₄ (w/w %).

$X_j = 1$ to 3: a reduced variable which takes two values: -1 (low level) and +1 (high level); low level = 2 (low value - mean)/range; high level = 2 (high value - mean)/range; mean = (high value + low value) / 2; range = (high value - low value).

Model calculation and refinement

The Uranium (VI) extraction model was performed based on 27 measured values, using the second-order

Table 1: Factor levels used in the 3³ factorial experiment designs at T = 25 °C

Factors	Symbol of coded variables	Low level (-1)	Medium level (0)	High level (+1)
pH	X ₁	3	4.5	6
Na ₂ SO ₄ (w/w %)	X ₂	8	9	10
[UO ₂ ²⁺] . 10 ⁴ (mol L ⁻¹)	X ₃	1	5.5	10

Table 2. Experimental data

Experiment N ^o	Factor levels			Reduced values			Response function Extraction yield (%)
	pHi	Na ₂ SO ₄ (w/w%)	[UO ₂ ²⁺].10 ⁴ (mol L ⁻¹)	X ₁	X ₂	X ₃	
1	3	8	1	-1	-1	-1	95.4
2	3	8	5.5	-1	-1	0	94.3
3	3	8	10	-1	-1	+1	85.9
4	3	9	1	-1	0	-1	76.5
5	3	9	5.5	-1	0	0	99.4
6	3	9	10	-1	0	+1	84.0
7	3	10	1	-1	+1	-1	91.1
8	3	10	5.5	-1	+1	0	89.9
9	3	10	10	-1	+1	+1	79.8
10	4.5	8	1	0	-1	-1	93.1
11	4.5	8	5.5	0	-1	0	94.8
12	4.5	8	10	0	-1	+1	85.4
13	4.5	9	1	0	0	-1	82.1
14	4.5	9	5.5	0	0	0	89.3
15	4.5	9	10	0	0	+1	86.8
16	4.5	10	1	0	+1	-1	80.3
17	4.5	10	5.5	0	+1	0	91.8
18	4.5	10	10	0	+1	+1	89.1
19	6	8	1	+1	-1	-1	97.3
20	6	8	5.5	+1	-1	0	95.7
21	6	8	10	+1	-1	+1	93.9
22	6	9	1	+1	0	-1	72.2
23	6	9	5.5	+1	0	0	96.3
24	6	9	10	+1	0	+1	83.8
25	6	10	1	+1	+1	-1	80.4
26	6	10	5.5	+1	+1	0	92.8
27	6	10	10	+1	+1	+1	84.4
(28,29,30) ^a	4.5	9	5.5	0	0	0	86.5/89.3/89.0

^aThree additional tests at the central point (0,0,0) for the calculation of the student's and Fisher's tests, using the normal rule of variance.

Taylor polynomial [33]. The model calculations were performed using non-dimensional or reduced values of these variables, each of which varied over three levels. The following mathematical model shows the values of coefficients of the model, supposed to describe the individual effects of parameters, with their possible interactions.

The Student's t-test was carried out on coefficients of Equation (3) by analyzing the repeated values shown in Table 2.

With a view to reproducibility, it is necessary to verify whether this model describes with precision the studied process by determining which coefficients could be neglected, using Student's t-test and Fisher's test [34,35].

Table 3: Model adequacy tests and variance analysis

Characteristic	Symbol/equations	Values
Parameter number	P	3
Level number	L	3
Number of experimental attempts	N	27
Number of tests at (0, 0, 0) point	n	3
Model variance	v	2
Average yield at (0,0,0) point	$Y_0 = \sum Y_{oi}/3$	88.3
Random variance	$S^2 = \sum (Y_{oi} - Y_0)^2/v$	2.34
Square root of variance	S	1.53
Risk factor (chosen arbitrary)	α	0.05 (95%) ^a
Student's t-test factor	t_v	4.3 ^b
Average error on the coefficient value	$\Delta a_i = \pm t_{v,\alpha/2} S/N^{0.5}$	± 1.26
Number of remaining coefficients	R	6 ^c
Model response at (0,0,0)	$a_0(y_{000})$	90.76
Discrepancy on average yield	$d = y_0 - y(0,0,0) = y_0 - a_0$	2.50
Error on average yield discrepancy	$\Delta d = \pm t_{v,\alpha/2} S(1/N + 1/n)^{0.5}$ with N=27 & n=3	4.00
Average yield for the 27 attempts	$y_m = \sum y_i/27$	88.4
Residual variance	$S_r^2 = \sum (y_i - y_m)^2/(N - R)$	59.83
Degrees of freedom	v_1	2
Residual degrees of freedom	v_2	5
Observed Fisher's test	$F_{obs} = S_r^2/S^2$	25.51
Fisher-Snedecor law	F_{α, v_1, v_2}	5.78 ^d

The suitability of the model strongly depends on the precision of the experiment. In the current experience, the main errors come from volume and weight measurements.

For this purpose, three additional tries of the central point (0,0,0) are demanded to estimate the average error in the value of every coefficient, based on the random variance. The calculations made are summed up in Table 2.

$$E(\%) = 90.76 + 0.031X_1 - 3.12X_2 + 0.263X_3 - 1.21X_1X_2 + 2.11X_1X_3 + 1.83X_2X_3 + 1.146X_1X_2X_3 + 0.46X_1^2 + 4.13X_2^2 - 8.179X_3^2 \quad (3)$$

So, with a 95% trust (i.e., $\alpha = 0.05$), and for two variances (i.e., for three experiments at the central point), one assessed the value of $t_{v,1-\alpha/2}$ as being equal to 4.3.

As a result, in it $(1 - \alpha)$ level, the range of trust for all estimated coefficients to be using 27 runs ($N = 27$), will be $\Delta a_i = \pm 1.2673$ at 95% trust (Table 3). According to Student's t-tests, it results in that $|\Delta a_i| < |a_i|$ for a_1 , a_3 , a_{12} , a_{11} , and a_{123} . Consequently, these coefficients should be removed from the mathematical model because they show

a significant effect on the response function, being shaded by their mean error. Therefore, the final form of the polynomial model that describes the extraction of uranyl ions was in the following Equation (4).

- $\alpha = 5\%$ was arbitrary chosen. In this case, one regarded that a 95% confidence may be satisfactory;
- Student tables with two degrees of freedom at a 95% confidence, $t_{crit}(2; 0.05)$;
- After removing the less significant coefficients; d. See Fisher-Snedecor tables.

$$E(\%) = 90.76 - 3.12X_2 + 2.11X_1X_3 + 1.83X_2X_3 + 4.132X_2^2 - 8.179X_3^2 \quad (4)$$

This model was supposed to accurately fit the extraction process of uranyl investigated herein. Thus in the vicinity of the expected optimal parameters values, it appears that only the individual effect pH and Na_2SO_4 influence the extraction positively. But the quadratic effect of Uranyl concentration influences negatively the extraction.

The individual effects and interactions of the parameters were discussed based on the sign and the absolute

Table 4: Coefficients and their corresponding effects upon yield extraction of Uranium (VI)

Variable	Model		Expected effect on the yield extraction
	Coefficient	Value	
$X_0=1$	a_0	90.76	High average extracting capacity of uranium (VI)
X_2	a_2	-3.12	Weak detrimental individual effect of X_2
$X_1 X_3$	a_{13}	+2.11	(++) Favorable binary interaction of X_1 and X_3
$X_2 X_3$	a_{23}	+1.83	(++) Favorable binary interaction of X_2 and X_3
X_2^2	a_{22}	+4.13	(++) Favorable quadratic interaction of X_2
X_3^2	a_{33}	-8.17	(--) Slight and flat maximum with respect to X_3

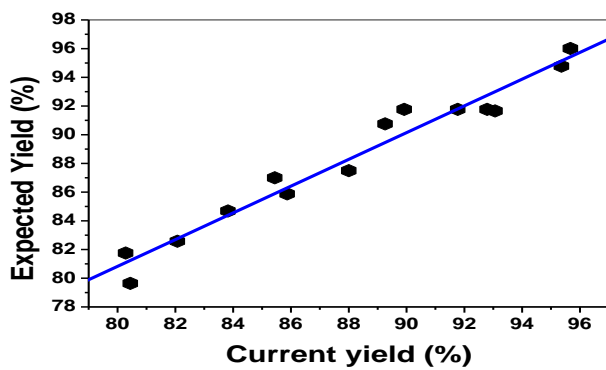


Fig. 5: The expected and current response plot of uranium (VI) extraction

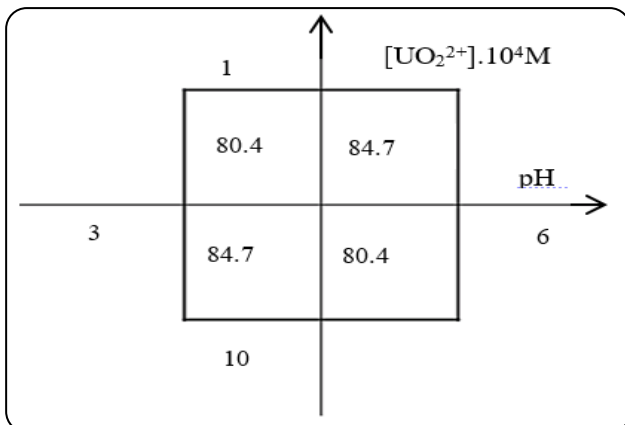


Fig. 3. Factorial interaction between pH and Uranium (VI) concentration (X_1X_3)

value of each coefficient. These coefficient characteristics will define the strength of the corresponding effect involved and how it acts when extracting the yield (favorable or detrimental), respectively (Table 4).

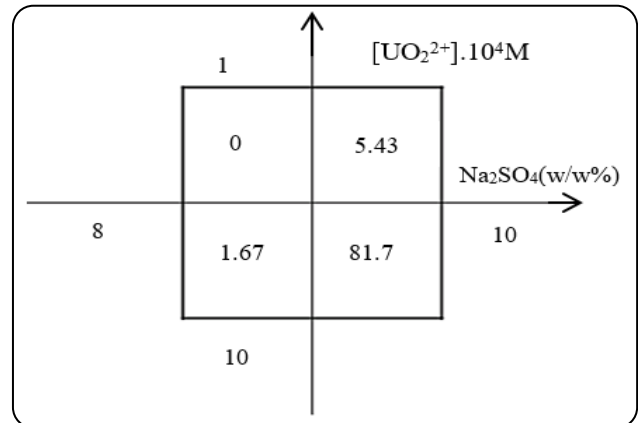


Fig. 4: Factorial interaction between ionic strength and Uranium (VI) concentration (X_2X_3)

pH value (X_1), ion strength (X_2), and initial uranyl concentration (X_3)

Interpretation

The effect of individual variables and interactional effects can be estimated from the above Equation (4). According to the equation of the model, it is clear that individual operating variables concentration of Na_2SO_4 (w/w %) and UO_2^{2+} concentration has a net negative effect on uranium extraction. Whereas the interaction between pH of solution and concentration of UO_2^{2+} and the interaction between Na_2SO_4 (w/w %) and UO_2^{2+} concentration have a net positive effect. A positive than negative value for the concentration of Na_2SO_4 (w/w %) indicate that the measured value of adsorbed metal amount increased and decreased as the factor was changed from its first level to its second level respectively. This optimization showed that the best conditions were obtained for pH = 3.0, Na_2SO_4 (% w/w) = 9.0 and $[UO_2^{2+}] = 5.50$ mM with extraction yield of 99.4 % in one step. For these optimal values, the experiment carried out gave an extraction yield of 98.1%. The difference was 1.3%.

The interaction between pH and the concentration of uranium (VI) (X_1X_3) and the interaction between the concentration of Na_2SO_4 (w/w %) and concentration of uranium (VI) (X_2X_3) are plotted in Figs.3 & 4. As can be seen in Fig. 4, for the interaction (X_1X_3) at the (+1) and (-1) for each factor in the same time, show a high extraction of uranium 84.70 %. Also, the Fig. 4 show a higher extraction of (X_2X_3) 91.6 % at the (-1) and (-1) for each factor.

Fig. 5 shows the relationship between expected and current values of uranium (VI) removal from solutions

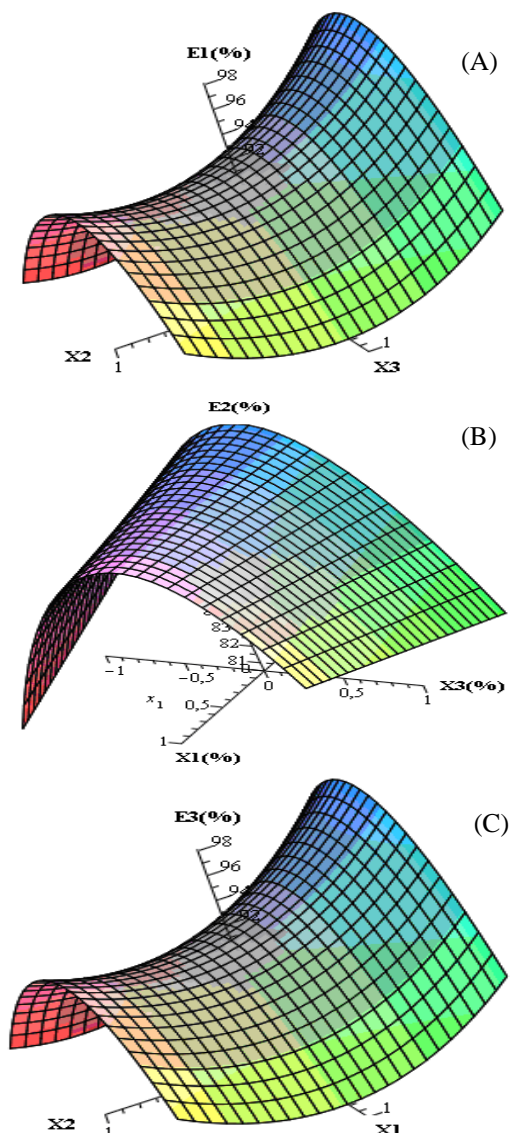


Fig. 6: 3D representation of the yield extraction (%) of uranium (VI): at fixed pH (A), at fixed Na_2SO_4 (w/w %) (B) & at fixed UO_2^{2+} concentration (C)

using non-ionic surfactants and a mixture of lipophilic chelating extracting agent D2EHPA/ BMIMMeSO₄. The current data are the original measure of uranyl concentration in the solution that was estimated experimentally using Equation (1).

The expected values were generated using Equation (3). The fairly moderate value of the correlation coefficient R^2 (0.9800) was obtained between the experimental and expected response (Fig. 5). It could be due to cover a wide range of process variables in a limited number of experiences and/or the contribution of non-significant

terms in the Equation (3). The shape of the response surface was plotted three times by fixing successively the three parameters at the central values. The vicinity around these central values is supposed to include the optimum, and the resulting 3-D representations of the response function, as illustrated by Fig. 6.

CONCLUSIONS

Extraction of UO_2^{2+} ions in aqueous solution was investigated using cloud point extraction by a mixture of using a mixture of non-ionic surfactants Triton X-100 and Tween-40, and a mixture of extracting agent D2EHPA/ BMIMMeSO₄ from aqueous solution. The use of ionic liquids BMIMMeSO₄, characterized by this wide range, has various advantages such as environmental respect.

3^3 factorial designs were employed to determinate the factors that would influence the extraction of uranium (VI). The most significant effect for uranium (VI) uptake is ascribed to interaction between pH of solution and concentration of uranium (VI) then the interaction between Na_2SO_4 (w/w %) and uranium (VI) concentration. This optimization showed that the best conditions were obtained for pH=3.0, Na_2SO_4 (% w/w)=9.0 and $[\text{UO}_2^{2+}] = 5.50$ mM with extraction yield of 99.4 % in one step.

The results show that uranium (VI) was extracted significantly in a single CPE extraction under optimal conditions and the polynomial models developed here can provide a valuable basis for industrial-scale applications as the wastewater treatment.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the DGRSDT-Algeria for the financial support.

Received : Jul. 11, 2022 ; Accepted : Dec. 05, 2022

REFERENCES

- [1] Abdollahy M., Shojaosadati S.A., Tavakoli H.Z., Valivand A., [Bioleaching of Low Grade Uranium Ore of Saghand Mine, Iran. J. Chem. Chem. Eng. \(IJCCCE\)](#), **10**:71-79 (2011).
- [2] Ning G., Zhihui H., Haiqiang L., Jing H., Xinhui L., [Advances on the Toxicity of Uranium to Different Organisms, Chemosphere](#), **237**:124548 (2019).

- [3] Serre N.B.C., Alban C., Bourguignon J., Ravel S., Uncovering the Physiological and Cellular Effects of Uranium on the Root System of Arabidopsis Thaliana, *Environ. Exp. Bot.*, **157**: 121-130 (2019).
- [4] Fengbo L., Xiaoyu L., Pu C., Detoxification of U(VI) by Paecilomyces Catenulatus Investigated by Batch, XANES and EXAFS Techniques, *J. Environ. Radioactiv.*, **189**: 24-30 (2018).
- [5] Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., Removal of Uranium from Contaminated Drinking Water: A Mini Review of Available Treatment Methods, *Desalin. Water. Treat.*, **51(13-15)**: 2915-2925 (2013).
- [6] Meeravali N.N., Manjusha R., Madhavi K., Jai Kumar S., Green Technology for Monitoring the Quality of Water: Determination of Toxic Trace Analyte Concentrations Using Multi-Elemental Mixed Micelle Cloud Point Extraction, *Desalin. Water. Treat.*, **57(55)**: 26880-26885 (2016).
- [7] Dolak İ., Ion Imprinted Affinity Cryogels for the Selective Adsorption Uranium in Real Samples, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **38(6)**: 115-125 (2019).
- [8] Sana S., Roostaazad R., Yaghmaei S., Biosorption of Uranium (VI) from Aqueous Solution by Pretreated *Aspergillus niger* Using Sodium Hydroxide, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34 (1)**: 65-74 (2015).
- [9] Kadous A., Didi M.A., Villemin D., Removal of Uranium(VI) from Acetate Medium Using Lewatit TP 260 Resin, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **288(2)**: 553-561 (2011).
- [10] Ferrah N., Abderrahim O., Didi M.A., Villemin D., Sorption Efficiency of a New Sorbent Towards Uranyl: Phosphonic Acid Grafted Merrifield Resin, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **289**: 721-730 (2011).
- [11] Kislik V.S., "Advances in Development of Solvents for Liquid-Liquid Extraction, Solvent Extraction Classical and Novel Approaches", Elsevier (2012).
- [12] Khanramaki F., Response Surface Methodology Based on Central Composite Design for Investigation of the Mean Drop Behaviors in Reactive Extraction System with Presence of Uranium in a Horizontal Pulsed Column. *Aspergillus niger* Using Sodium Hydroxide, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **39(5)**: 293-305 (2020).
- [13] Jinling W., Kun T., Jianlong W., Adsorption of Uranium (VI) by Amidoxime Modified Multiwalled Carbon Nanotubes, *Prog. Nucl. Energ.*, **106**: 79-86 (2018).
- [14] Dolatyari L., Yaftian M.R., Rostamnia, S. Th(IV)/U(VI) Sorption on Modified SBA-15 Mesoporous Materials in Fixed-Bed Column, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(6)**: 115-125 (2017).
- [15] Bendiaf H., Abderrahim O., Villemin D., Didi M.A., Studies on the Feasibility of Using a Novel phosphonate Resin for the Separation of U(VI), La(III) and Pr(III) from Aqueous Solutions, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **312(3)**: 587-597 (2017).
- [16] Medjehed B., Didi M.A., Spectroscopic Study of Complexes from UO₂(II), Th(IV) and Sm(III) Based on the Effects of the Characteristic TBP, TOPO and D2EHPA Bands in Various Organic Solvents, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **318(2)**: 1427-1439 (2018).
- [17] Semmoud R., Didi M.A., 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, *Desalin. Water. Treat.*, **152**: 393-400 (2019).
- [18] Jashni E., Hosseini S.M., Promoting the Electrochemical and Separation Properties of Heterogeneous Cation Exchange Membrane by Embedding 8-Hydroxyquinoline Ligand: Chromium Ions Removal, *J. Pre-proofs.*, **234**: 116118 (2019).
- [19] Elhabiri S. A., Didi M.A., Optimization Extraction of Terbium by Supported Liquid Membrane Using D2EHPA and TOPO, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **38 (6)**: 157-165 (2019).
- [20] Lu Z., Hu Z., Luo H., Bai Z., Zhang B., Application of a Combined Fibrous Coalescence Technique in Deep Purification Separation of Composite Ionic Liquid Alkylation Reaction Products, *J. Clean. Prod.*, **261**: 121290 (2020).
- [21] Abhijit S., Sadhan B. D., Manoj K. S., Cloud point Extraction Assisted Spectrophotometric Quantification of Trace Boron Impurity in Uranium-Based Nuclear Fuels, *Talanta*, **246**: 123529 (2022).
- [22] Mortada W.I., Kenawy I.M.M., Abdel-Rhman, M.H., El-Gamal G.G., Moalla S.M.N., A New Thiourea Derivative [2-(3-Ethylthioureido) Benzoic Acid] for Cloud Point Extraction of Some Trace Metals in Water, Biological and Food Samples, *J. Trace Elem. Med. Bio.*, **44**: 266-273 (2017).

- [23] Sato N., Mori M., Itabashi H., [Cloud Point Extraction of Cu\(II\) Using a Mixture of TritonX-100 and Dithizone with a Salting-Out Effect and Its Application to Visual Determination](#), *Talanta*, **117**:376-381 (2013).
- [24] Alibrahim M., [Cloud Point Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution with Nonionic Surfactants](#), *Tenside Surfact. Det.*, **51**: 333-338 (2014).
- [25] Noorashikin M.S., Mohamad S., Abas M.R., [Determination of Parabens in Water Samples by Cloud Point Extraction and Aqueous Two-Phase Extraction Using High-Performance Liquid Chromatography](#), *Desalin. Water. Treat.*, **57(47)**: 22353-22361 (2016).
- [26] Swadesh M., Susanta L., [A Review on Extraction, Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Sustainable Cloud Point Extraction](#), *Microchem. J.*, **175**: 107150 (2022).
- [27] Didi M.A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D., [Colza Oil Bleaching through Optimized Acid Activation of Bentonite. A Comparative Study](#), *Appl. Clay Sci.*, **42(3-4)**: 36-344 (2009).
- [28] Cheng C.S. "Theory of Factorial Design". Chapman and Hall/CRC (2016).
- [29] Khanramaki F., [Response Surface Methodology Based on Central Composite Design for Investigation of the Mean Drop Behaviors in Reactive Extraction System with Presence of Uranium in a Horizontal Pulsed Column](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **39(5)**: 293-305 (2020).
- [30] Naït-Tahar S., Didi M.A., [Cloud Point Extraction of Uranyl Ions Using TX-100 with N-butyl N'-Triethoxy Methyl Imidazolium/D2EHPA-H Ionic Liquid in Acetate Media](#), *Current Physics*, **7(1)**: 57-62 (2017).
- [31] Oukebdane K., Semmoud R., Didi M.A., [Cloud Point Extraction of Telon Orange Anionic Azo-dye from Aqueous Solutions by Tween 40 as Non-Ionic Surfactant and A336 as Ionic Liquid and Optimization through Factorial Design Methodology](#), *Desalin. Water. Treat.*, **247**: 1-9 (2022).
- [32] Verma, G., Paliwal, P., Kumar, S., Aswal, V. K., Hassan, P. A., [Effect of di-\(2-ethylhexyl\) Phosphoric Acid on Microstructure, Cloud Point and Uranyl Ion Binding Competence of Triton X-100](#), *Colloid Surface A*, **468**: 262-270 (2015).
- [33] Naït-Tahar S., Didi M.A., [Uranium Micelle-Mediated Extraction in Acetate Medium: Factorial Design Optimization](#), *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **293**: 789-795 (2012).
- [34] Fang K.T., "Theory and Application of Uniform Experimental Designs". Science Press Beijing, Springer (2018).
- [35] Medjahed B., Didi M.A., Villemin D., [Factorial Design in Optimization of Extraction Procedure for Copper Using Aliquat 336/TBP Based Supported Liquid Membrane](#), *Desalin. Water. Treat.*, **52(16-18)**: 3237-3245 (2014).