

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des sciences et de la technologie
Département de Génie des Procédés

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Présentée par

M^{me} FERDENACHE Hadria

Intitulée

**Formulation d'une émulsion :
étude de la stabilité, caractérisation et application**

Soutenue le : **17/04/2025**

Devant le Jury composé de :

Mr CHELAGHMIA Med Lyamine	Pr.	Univ. 8 Mai 45 de Guelma	Président
Mr BENHAMZA Med El Hocine	Pr.	Univ. 8 Mai 45 de Guelma	Rapporteur
M^{me} BECHIRI Ouahiba	Pr.	Univ. Badji Mokhtar d'Annaba	Co-encadreur
M^{me} GUECHI El khamssa	Pr.	Univ. Badji Mokhtar d'Annaba	Examineur
M^{me} BERREDJEM Yamina	Pr.	Univ. Badji Mokhtar d'Annaba	Examineur
Mr SAMAR Med El Hadi	Pr.	Univ. Badji Mokhtar d'Annaba	Invité

Année Universitaire : 2024 - 2025

Dédicace

*Je dédie ce travail ;
A mon père
A ma mère*

*Mes chers parents, qui m'ont donné le meilleur de
ce qu'ils ont, que dieu nous les garde,
A mes frères, A mes sœurs, sans oublier mes nièces
et neveux,
A mon mari,
A mon fils **Mohammed Iskander,***

REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers **ALLAH** pour la force qu'Il m'a accordée afin de surmonter toutes les épreuves rencontrées au cours de l'élaboration de cette thèse.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire des analyses industrielle et génie des matériaux (LAIGM) de l'université 8 Mai 1945 Guelma et au sein de laboratoire de génie de l'environnement de l'université Badji Mokhtar Annaba.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **BENHAMZA Mohamed El Hocine**, professeur à l'université de Guelma, pour l'encadrement précieux qu'il m'a apporté tout au long de cette thèse. J'ai eu le grand honneur de travailler sous sa direction. Sa disponibilité, ses orientations, ses remarques et sa grande qualité humaine, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame **BECHIRI Ouahiba**, professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, pour avoir co-encadré ce travail avec justesse et exigence. Son aide précieuse, ses conseils, ses critiques pertinentes et son soutien permanent m'ont permis de ne jamais faiblir et de poursuivre toujours plus loin mes travaux.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur **CHELAGHMIA Mohamed Lyamine**, professeur à l'université de Guelma, pour avoir accepté d'assumer la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier Madame **GUECHI El Khamessa**, professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, qui a bien voulu d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également Madame **BERREDJEM Yamina**, professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur **SAMAR Mohammed El Hadi**, mon ancien professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba pour avoir accepté d'assister à cette soutenance pour enrichir nos échanges de son expertise dans le domaine des membranes liquides.

Un grand merci à mes amies **Ouahida, Hadjira et Fatma, Sabrina** ainsi qu'à M^{me} **BOUKHDENA Houda**, ingénieure du laboratoire LAIGM.

Je tiens à remercier du fond du cœur mes parents, qui ont toujours été présents pour m'aider et me motiver, même dans les moments les plus difficiles. Je souhaite également exprimer ma sincère gratitude à mes sœurs et frères pour leur soutien inconditionnel.

Mes remerciements seront incomplets si je ne fais pas mention mon conjoint, qui a toujours cru en moi et m'a encouragé à donner le meilleur de moi-même.

Enfin je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu pour réaliser ce travail, je pense notamment à mes collègues qui ont partagé leur expertise et m'ont apporté leur soutien sans faillir.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Résumé	i
Abstract	ii
ملخص	iii

INTRODUCTION GENERALE -----	01
------------------------------------	----

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1. Historique de la couleur -----	04
I.2. Propriétés chimiques-----	04
I.3. Classification des colorants-----	05
I.3.1 Classification chimique -----	05
I.3.2 Classification tinctoriale-----	09
I.4. Toxicité des colorants-----	11
I.5. Impacts sur l'environnement -----	11
I.6. Les procédés de traitement des effluents textiles -----	13
I.6.1. Traitement biologique-----	13
I.6.2. Traitement chimique -----	13
I.6.3. Traitement physiques -----	13

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

II.1. Généralités sur les émulsions-----	15
II.1.1. Différents types d'émulsion-----	15
II.1.2. Tensioactif-----	16
II.1.3. Balance hydrophile lipophile « HLB » -----	16
II.2. Généralités sur les membranes liquides-----	17

II.2.1. Mécanisme de transport dans les membranes liquides -----	19
II.2.1.1. Système de type I-----	19
II.2.1.2. Système de type II-----	20
II.2.2. Membrane liquide émulsionnée (MLE)-----	22
II.2.2.1. Composition de la membrane liquide émulsionnée-----	23
II.2.2.2. Fabrication de la membrane liquide émulsionnée -----	25
II.2.3. Procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée -----	25
II.2.4. Instabilité de la membrane liquide émulsionnée -----	26
II.2.5. Avantages et inconvénients de l'extraction par la membrane liquide émulsionnée-----	26
II.2.6. Travaux réalisés par la membrane liquide émulsionnée -----	27

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Réactifs-----	32
III.1.1. Composition des émulsions-----	32
III.1.2. Acide Orange 7-----	33
III.2. Matériels -----	34
III.2.1. Etude de la stabilité de l'émulsion-----	34
III.2.2. Granulomètre lazer <i>Mastersizer 2000</i> -----	35
III.2.2.1. Principe de fonctionnement-----	35
III.2.2.2. Description de l'appareil-----	36
III.2.2.3. Composants principaux -----	37
III.2.2.4. Mode opératoire-----	37
III.2.3. Analyse Rhéologique-----	38
III.2.3.1. Grandeurs rhéologiques-----	38
III.2.3.2. Viscosité-----	39
III.2.3.3. Types des fluides-----	40
III.2.3.4. Rhéomètre-----	41
III.2.3.4.1. Principe de fonctionnement-----	41
III.2.3.4.2. Mesures rhéologiques-----	42
III.3. Méthodes-----	42
III.3.1. Préparation de l'émulsion-----	42

III.3.2. Taux de rupture de l'émulsion-----	43
III.3.3. Rendement de l'extraction-----	44
III.4. Mécanisme d'extraction de l'Acide Orange 7 par membrane liquide émulsionnée -----	44

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Partie 1 : Evaluation de la stabilité de l'émulsion

IV.1.1. Influence de la concentration de tensioactif sur la stabilité de l'émulsion-----	46
IV.1.2. Influence de la concentration de l'extractant sur la stabilité de l'émulsion-----	47
IV.1.3. Influence de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion-----	48
IV.1.4. Influence de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion-----	49
IV.1.5. Influence de la vitesse d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion-----	50
IV.1.6. Influence du rapport de la membrane sur la phase interne sur la stabilité de l'émulsion-----	52
IV.1.7. Influence du rapport de traitement sur la stabilité de l'émulsion-----	53
IV.1.8. Influence de temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion -----	54
IV.1.9. Influence de type de diluent sur la stabilité de l'émulsion -----	55
IV.1.10. Conclusion-----	56

Partie 2 : Caractérisation granulométrique et rhéologique de l'émulsion

IV.2.1. Analyse granulométrique-----	57
IV.2.2. Analyse rhéologique-----	61
IV.2.3. Conclusion-----	64

Partie 3 : Application de la membrane liquide émulsionnée pour l'extraction de l'Acide Orange7

IV.3.1. Influence de la nature de diluant sur l'extraction de l'Acide Orange7-----	65
IV.3.2. Influence de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'Acide Orange7 -----	66
IV.3.3. Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction de l'Acide Orange 7-----	68
IV.3.4. Influence de la nature de la phase interne sur l'extraction de l'Acide Orange 7	69

IV.3.5. Influence de la concentration de la phase interne sur l'extraction de l'Acide Orange 7-----	69
IV.3.6. Influence du rapport volumique de la membrane sur la phase interne sur l'extraction de l'Acide Orange 7-----	70
IV.3.7. Influence du rapport de traitement ($V_{émul}/V_{ext}$) sur l'extraction de l'Acide Orange 7-----	71
IV.3.8. Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'Acide Orange 7-----	73
IV.3.9. Influence de la concentration initiale de l'Acide Orange7 sur son extraction ---	74
IV.3.10. Influence de la concentration du sel dans la phase externe sur l'extraction de l'Acide Orange 7-----	75
IV.3.11. Impact des différentes matrices réelles sur le rendement d'extraction de l'Acide Orange 7-----	75
IV.3.12. Conclusion-----	77
CONCLUSION GENERALE -----	78
Références bibliographiques-----	80

Liste des figures

Figure I.1	Domaines d'absorption des quelques couleurs.....	04
Figure I.2	Structure du rouge para.....	05
Figure I.3	Structure de triphénylméthane.....	06
Figure I.4	Structure du carmin d'indigo.....	06
Figure I.5	Structure du xanthène.....	07
Figure I.6	Structure d'anthraquinone.....	07
Figure I.7	Structure de la phtalocyanine.....	08
Figure I.8	Structure de colorant Nitrosés.....	08
Figure I.9	Représentation schématique de l'impact des eaux usées textile rejetées dans l'environnement.....	12
Figure II.1	Types d'émulsions.....	15
Figure II.2	Structure d'un tensioactif.....	16
Figure II.3	Principe d'une membrane liquide.....	18
Figure II.4	Mécanisme de transport pour le type I.....	20
Figure II.5	Mécanisme de transport pour le type II.....	21
Figure II.6	Représentation schématique du transport couplé de soluté à travers une membrane liquide : a) Co-transport ; b) Contre-transport.....	22
Figure II.7	Représentation chimique de la membrane liquide émulsionnée.....	23
Figure II.8	Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.....	26
Figure III.1	Structure de monoléate de sorbitane (Span80).....	32
Figure III.2	Structure de tridodecylamine (TDA).....	33
Figure III.3	Structure de l'acide orange 7.....	34
Figure III.4	Montage expérimental utilisé pour préparation et étude de stabilité de l'émulsion.....	35
Figure III.5	Granulomètre lazer Mastersizer 2000 de malvern instrument.....	35
Figure III.6	Principe de diffraction de la granulométrie lazer.....	36
Figure III.7	Principe de fonctionnement de granulomètre à diffraction lazer.	37
Figure III.8	Mouvement laminaire de cisaillement plan.....	38
Figure III.9	Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents types des fluides.....	40
Figure III.10	Schémas de principe de rhéomètre thermodynamique à cône.....	41
Figure III.11	Rhéomètre Dynamic Bohlin CVO-100-901 de Malvern.....	42
Figure III.12	Dispositif expérimental pour étude de la stabilité du MLE.....	44
Figure III.13	Représentation de mécanisme de transport de l'AO7 avec TDA.....	45
Figure IV.1	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes concentrations du tensioactif.....	46
Figure IV.2	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes concentrations du TDA.....	47
Figure IV.3	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes concentrations de la phase interne [H ₂ SO ₄].....	49
Figure IV.4	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes vitesse d'agitation.....	50
Figure IV.5	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes vitesse d'émulsification.....	51

Figure IV.6	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différents rapports volumiques de la membrane sur la phase interne.....	52
Figure IV.7	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différents rapports de traitement (volume de l'émulsion sur le volume de la phase externe).....	53
Figure IV.8	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différents temps d'émulsification.....	54
Figure IV.9	Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes type de diluant	55
Figure IV.10	Evolution de la distribution granulométrique de la membrane liquide émulsionnée : (a) Effet de la vitesse d'émulsification, (b) Effet de la concentration du tensioactif, (c) Effet du rapport O/A, (d) Effet du type de diluant, (e) Effet du temps d'émulsification.	59
Figure IV.11	Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la membrane liquide émulsionnée : (a) Effet de la concentration du tensioactif, (b) Effet du rapport O/A (c) Effet du type de diluant, (d) Effet de la vitesse d'émulsification, (e) Effet du temps d'émulsification.	63
Figure IV.12	Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents types de diluant.....	66
Figure IV.13	Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents concentration de Span80.....	67
Figure IV.14	Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents concentration de TDA.....	68
Figure IV.15	Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents types de phase interne.....	69
Figure IV.16	Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents concentration de la phase interne.....	70
Figure IV.17	Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents rapport O/A.....	71
Figure IV.18	Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents rapports de traitement.....	72
Figure IV.19	Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents vitesse d'agitation.....	73
Figure IV.20	Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents concentration de l'AO7 initiale.....	74
Figure IV.21	Effet de la concentration NaCl sur l'efficacité d'extraction de l'AO7.....	75
Figure IV.22	Effet des matrices réelles sur l'efficacité de l'extraction de l'AO7.....	76

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochrome.....	05
Tableau I.2	Avantage et inconvénient de quelques techniques de séparation.....	14
Tableau II.1	Valeurs HLB et leurs applications.....	17
Tableau III.1	Caractéristiques des différents diluants utilisés dans l'émulsion.....	32
Tableau III.2	Propriétés des acides utilisés.....	33
Tableau III.3	Propriétés de l'acide orange 7.....	33
Tableau IV.1	Différents diamètres de l'échantillon préparé avec les conditions optimales	60

Liste des abréviations

AO7	Acid Orange 7
MLE	Membrane liquide émulsionnée
ML	Membrane liquide
MLS	Membrane liquide supportée
MLT	Membrane liquide tensioactive
LSM	Liquide surfactant membrane
E/H	Eau dans l'huile
H/E	Huile dans l'eau
E/H/E	Eau dans l'huile dans l'eau
H/E/H	Huile dans l'eau dans l'huile
HLB	Balance hydrophile lipophile
Span80	Monoléate de sorbitane
TDA	Tridodécylamine
TOA	Tri-n-octylamine
TBP	Phosphate de tributyle
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
D2EHPA	Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
GELM	Membranes liquides émulsionnées vertes
VOS	Solvants organiques à base d'huile végétale
AINS	Anti-inflammatoires non stéroïdiens
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
ϵ	Constant diélectrique
cp	Centipoise
d(0,1)	Diamètre en dessous duquel se trouve 10% du volume total des particules.
d(0,5)	Médiane des tailles de particules (50% des particules est inférieur à cette valeur).
d(0,9)	Diamètre en dessous duquel se trouve 90% du volume total des particules.
d[3,2]	Diamètre de Sauter
D[4,3]	Diamètre en volume
τ	Contrainte de cisaillement
γ	Vitesse de cisaillement
η	Viscosité dynamique
ν	Viscosité cinématique
ϵ_r	Taux de rupture

V_{int}	Volume initial de la phase interne.
V_s	Volume de phase interne expulsé.
V_{ext}	Volume initial de la phase externe.
C_0	Concentration initiale du colorant dans la phase externe.
C	Concentration du colorant dans la phase aqueuse externe à un moment donné
O/A	Rapport volumique de la membrane sur la phase interne
$V_{\text{émul}}/V_{\text{ext}}$	Rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe (rapport de traitement)

Résumé

Le traitement des eaux usées des industries de textiles représente un enjeu majeur pour l'environnement et la santé humaine, stimulant la recherche de solutions innovantes pour décontaminer ces effluents. Parmi les approches qui se distinguent par ses potentiels innovants est l'utilisation de la membrane liquide émulsionnée (MLE). L'originalité de ce travail réside dans une investigation approfondie des propriétés fondamentales de cette émulsion, allant au-delà de la simple évaluation de l'efficacité d'extraction. L'étude se penche spécifiquement sur la corrélation entre la stabilité de l'émulsion, ses caractéristiques granulométriques et son comportement rhéologique, offrant ainsi une compréhension mécanistique plus poussée du système MLE appliqué à la décontamination des effluents textiles. Pour atteindre cet objectif, une MLE a été élaborée en mélangeant une phase organique constituée de tri-dodécylamine (TDA) (comme extractant) dissoute dans un diluant en présence de Span80 (comme tensioactif), avec une phase aqueuse interne d'acide sulfurique. La méthode de traceur a initialement permis de déterminer les conditions optimales pour la stabilité de cette émulsion. De manière novatrice, l'émulsion stable ainsi obtenue a été soumise à une caractérisation combinant des analyses granulométriques et rhéologiques. L'analyse granulométrique, basée sur des techniques de diffusion de lumière Laser, a permis de déterminer avec précision la taille moyenne des gouttelettes constituant l'émulsion (environ 100 micromètres). Plus important encore, elle a révélé une distribution granulométrique monomodale, signe d'une homogénéité remarquable de l'émulsion formée sous les conditions opératoires sélectionnées (à savoir : 10% de Span80, 1% de TDA, (H₂SO₄) de 1N comme phase interne, une agitation à 200 tr/min, une émulsification à 20000 tr/min, rapport phase organique sur phase interne (O/A) de 1/1, rapport de traitement ($V_{émul}/V_{ext}$) de 1/10, temps d'émulsification de 5 minutes et le cyclooctane comme diluant). Cette homogénéité est un indicateur clé de la stabilité de l'émulsion dans le temps. Parallèlement, l'analyse rhéologique en utilisant un rhéomètre, a permis d'établir le profil d'écoulement de l'émulsion. Les résultats ont mis en évidence un comportement rhéofluidifiant, typique des fluides non-Newtoniens où la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. De manière significative, cette analyse confirme une relation directe entre la viscosité de l'émulsion et sa stabilité. Une viscosité plus élevée semble conférer une plus grande résistance à la rupture des gouttelettes et à la séparation des phases. Forts de cette caractérisation approfondie, l'évaluation de l'efficacité de cette MLE optimisée pour l'extraction d'un colorant toxique modèle qui est l'Acid Orange 7 (AO7), est réalisée. Les conditions d'extraction ont été explorées, révélant que l'utilisation de kérosène comme diluant, une concentration de TDA de 3%, une concentration de Span80 de 9%, un rapport O/A de 1:1, une phase interne de H₂SO₄ de concentration 1M, une agitation à 200 tr/min, un rapport de traitement de 1:10 et une concentration initiale d'AO7 de 10 mg/L ; permettent d'atteindre une efficacité d'extraction remarquable de 99,65% en seulement 15 minutes. L'efficacité d'extraction élevée obtenue pour l'AO7 confirme le potentiel prometteur de la MLE comme méthode de traitement innovante pour l'élimination des polluants organiques dans les effluents textiles ouvrant ainsi la voie à des applications sur des matrices réelles.

Mots-clés : Membrane liquide émulsionnée ; Acide orange 7 ; Colorants toxiques, Extraction ; Traitement des eaux.

Abstract

The treatment of textile wastewater represents a major challenge for the environment and human health, thus stimulating more innovative research solutions to decontaminate these effluents. Among the explored approaches, the use of emulsion liquid membrane (ELM) stands out for its potential. The originality of this work lies in an in-depth investigation of the fundamental properties of the formed emulsion, going beyond a simple evaluation of extraction efficiency. The study specifically focuses on the correlation between the emulsion's stability, its granulometric characteristics and its rheological behaviour, thus offering a more advanced mechanistic understanding of the ELM system applied to textile wastewater decontamination. To achieve this objective, an ELM is developed by mixing an organic phase consisting of tri-dodecylamine (TDA) (as extractant) dissolved in a diluent in the presence of Span80 (as surfactant), with an internal aqueous phase of sulfuric acid. The tracer method is initially used to determine the optimal conditions for this emulsion stability. Innovatively in the present work, the stable emulsion obtained is underwent a characterization combining granulometric and rheological analyses. The granulometric analysis, based on Lazer light scattering techniques, precisely determined the average size of the droplets constituting the emulsion (of approximately 100 micrometres). More importantly, it revealed a monomodal granulometric distribution, indicating a notable homogeneity of the emulsion formed under the selected operating conditions i.e. (10% Span80, 1% TDA, internal phase (H_2SO_4) 1N, stirring at 200 rpm, emulsification at 20000 rpm, organic to aqueous phase ratio (O/A) of 1/1, treatment ratio ($V_{\text{emul}} / V_{\text{ext}}$) of 1/10, emulsification time of 5 minutes and a cyclooctane diluent). This homogeneity is a key indicator of the emulsion's stability over time. Simultaneously, the rheological analysis, using a rheometer, established the flow profile of the emulsion. The results highlighted a shear-thinning behaviour, typical of non-Newtonian fluids where viscosity decreases with increasing shear rate. Significantly, this analysis confirmed a direct relationship between the emulsion's viscosity and its stability. Higher viscosity appears to confer greater resistance to droplet breakage and phase separation. Building on this in-depth characterization, the evaluation of the efficiency of this optimized ELM for the extraction of a model toxic dye, an Acid Orange 7 (AO7), is carried out. The extraction conditions are explored, revealing that the use of a kerosene as a diluent, a TDA concentration of 3%, a Span80 concentration of 9%, an O/A ratio of 1:1, an internal H_2SO_4 phase concentration of 1M, stirring at 200 rpm, a treatment ratio of 1:10 and an initial AO7 concentration of 10 mg/L made it possible to achieve a remarkable extraction efficiency of 99.65% in just 15 minutes. The high extraction efficiency obtained for AO7 confirms the promising potential of ELM as an innovative treatment method for the removal of organic pollutants in textile wastewater and paves the way for applications on real matrices.

Keywords: Emulsified liquid membrane; Orange 7 acid; Toxic dyes, Extraction; Emulsion, water treatment.

ملخص

يمثل علاج مياه الصرف الناتجة عن صناعة النسيج تحديًا كبيرًا للبيئة وصحة الإنسان، مما يحفز البحث عن حلول مبتكرة لتطهير النفايات السائلة. ومن بين الطرق المستكشفة، يبرز استخدام الأغشية السائلة المستحلبة (MLE) بإمكاناتها الواعدة. تكمن أصالة هذا العمل في تحقيق معمق للخصائص الأساسية للمستحلب المتكون، يتجاوز التقييم البسيط لكفاءة الاستخلاص. تركز الدراسة بشكل خاص على العلاقة بين استقرار المستحلب، خصائصه الحبيبية وسلوكه الريولوجي، مما يوفر فهماً ميكانيكياً أكثر تقدماً لنظام MLE المطبق على تطهير مياه الصرف النسيجية. لتحقيق هذا الهدف، تم تحضير MLE عن طريق خلط وسط عضوي مكون من ثلاثي دوديسيل أمين (TDA) (المستخلص) مذاباً في مخفف بوجود Span80 (الخافض للتوتر السطحي)، مع وسط مائي داخلي من حمض الكبريت. سمحت طريقة التتبع في البداية بتحديد الظروف المثلى لاستقرار هذا المستحلب. وبشكل مبتكر، خضع المستحلب المستقر الذي تم الحصول عليه لتحليل يجمع بين التحليلات الحبيبية والريولوجية. سمح التحليل الحبيبي، القائم على تقنيات انتشار الضوء، بتحديد دقيق للقطر المتوسط للقطرات المكونة للمستحلب (حوالي 100 ميكرومتر). والأهم من ذلك، كشف عن توزيع حبيبي أحادي النمط، وهو علامة على تجانس ملحوظ للمستحلب المتكون في ظل ظروف التشغيل المختارة (Span80 %10، TDA % 1، تركيز الوسط الداخلي 1N (H₂SO₄)، سرعة تحريك 200 دورة في الدقيقة، سرعة استحلاب 20000 دورة في الدقيقة، نسبة الوسط العضوي إلى الوسط الداخلي 1/1 (O/A)، نسبة المعالجة 1/10 (V_{emul}/V_{ext})، زمن الاستحلاب 5 دقائق، ومخفف Cyclooctane). هذا التجانس مؤشر رئيسي على استقرار المستحلب بمرور الوقت. بالتوازي، سمح التحليل الريولوجي، باستخدام مقياس اللزوجة، بتحديد التدفق للمستحلب. أظهرت النتائج سلوكاً ريولوجياً، وهو أمر نموذجي للسوائل غير النيوتونية حيث تقل اللزوجة مع زيادة معدل القص. والأهم من ذلك، أكد هذا التحليل وجود علاقة مباشرة بين لزوجة المستحلب واستقراره. يبدو أن اللزوجة الأعلى تمنح مقاومة أكبر لتكسر القطرات وانفصال الأطوار. انطلاقاً من هذا التحليل المعمق، تم إجراء تقييم لكفاءة MLE لاستخلاص صبغة نموذجية سامة، وهي حمض البرتقال 7 (AO7). تم استكشاف ظروف الاستخلاص، وكشفت أن استخدام الكيروسين كمخفف، وتركيز TDA بنسبة 3%، وتركيز Span80 بنسبة 9%، ونسبة O/A 1:1، وحمض الكبريت كطور داخلي بتركيز M1، وسرعة تحريك 200 دورة في الدقيقة، ونسبة معالجة 1:10، وتركيز ابتدائي لحمض البرتقال 7 يبلغ 10مغ/لتر، سمح بتحقيق كفاءة استخلاص ملحوظة بلغت 99.65% في 15 دقيقة فقط. تؤكد كفاءة الاستخلاص العالية التي تم الحصول عليها لحمض البرتقال 7 الإمكانيات الواعدة لـ MLE كطريقة معالجة مبتكرة لإزالة الملوثات العضوية في مياه الصرف النسيجية وتمهد الطريق لتطبيقات على مصفوفات حقيقية.

كلمات مفتاحية: غشاء المستحلب السائل، حمض البرتقال 7، أصباغ سامة، استخلاص، مستحلب، معالجة المياه.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution chimique, issue des activités industrielles, représente une menace majeure pour les écosystèmes. L'industrie textile, en particulier, participe à cette pollution. En effet, elle utilise environ 30 à 50 litres d'eau pour produire 1 kg de tissu [1]. Elle utilise aussi plus de 10 000 tonnes de colorants chaque année, dont 5 à 10 % se retrouvent dans les eaux usées [2]. En fonction du contexte, les eaux usées de l'industrie textile peuvent être plus ou moins polluées. Cette variation dépend de plusieurs paramètres liés au processus de fabrication [3]. Les colorants synthétiques constituent une part importante des produits chimiques utilisés dans les industries textiles et du cuir [4-7], l'industrie papetière et l'industrie alimentaire, et leur utilisation génère d'importantes quantités d'effluents de teinture [8,9].

Les effluents de l'industrie textile, caractérisés par leur coloration intense, leur forte conductivité électrique, leur teneur élevée en matières organiques et en métaux lourds [10], sont toxiques pour les organismes aquatiques. Cette toxicité perturbe la photosynthèse, un processus vital pour la vie aquatique [11].

L'industrie textile contamine l'environnement avec divers polluants, parmi lesquels les colorants synthétiques sont les plus dangereux, notamment ceux contenant un groupement azoïque (-N=N-) qui sont toxiques, cancérigènes et persistants ; ils menacent ainsi la vie et l'environnement [12, 13]. La complexité et la toxicité des eaux usées contenant des colorants exigent un traitement avant leur rejet pour prévenir des graves dommages à la flore, à la faune et à la santé humaine.

L'Acid Orange 7 (AO7), aussi appelé Orange II, est un colorant azoïque toxique couramment utilisé dans l'industrie textile pour teindre la soie et la laine en raison de ses propriétés tinctoriales spécifiques [14]. Cependant, sa toxicité soulève des préoccupations majeures pour la santé humaine et l'environnement [15].

Face à la diversité des effluents textiles, les techniques de traitement sont multiples. Parmi les plus courantes, on retrouve la coagulation [16], la coagulation-floculation [17], la biodégradation [18], la dégradation électrochimique [19], l'adsorption [20], l'ozonation [21], l'oxydation, la photocatalyse [22], l'ionisation et la biosorption [23]. D'autres procédés comme l'échange d'ions, la filtration membranaire et l'oxydation avancée peuvent également être employés pour traiter les effluents textiles [24-26]. La membrane liquide émulsionnée a attiré une attention considérable, en tant que processus d'extraction avancé, pour éliminer les contaminants des eaux usées [27-29]. Cette technique d'extraction avancée offre de nombreux

avantages tels que : son faible coût, son rendement élevé, sa simplicité et sa faible consommation d'énergie. La MLE est particulièrement performante pour les faibles concentrations de polluants [30-33].

La MLE s'est avérée aussi utile et précieuse dans de nombreux domaines, comme l'extraction de colorants (acide jaune 99, rouge Congo et violet cristal), de métaux toxiques (uranium, arsenic, cobalt et nickel), ainsi que pour la récupération de catalyseurs [34-40]. Elle est également efficace pour extraire des médicaments, comme l'acétaminophène et les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), avec une efficacité de 99% dans l'eau distillée [41-43].

La Membrane Liquide Emulsionnée est une émulsion multiple composée de trois phases : une phase aqueuse externe et une phase aqueuse interne, et une phase huileuse appelée membrane qui est immiscible avec les deux autres phases. La phase interne est émulsifiée dans une phase membranaire liquide immiscible à l'aide de tensioactifs et d'une agitation à grande vitesse. L'émulsion résultante est ensuite dispersée dans une autre phase externe d'alimentation contenant le soluté à récupérer. Le transfert de matière à travers la membrane est régi par la diffusion, entraînée par un gradient de concentration. L'extraction est réalisée par perméation de soluté à travers la membrane. La stabilité de l'émulsion étant un prérequis indispensable à l'extraction par membrane liquide émulsionnée, une étude approfondie de sa formulation et de son élaboration est nécessaire.

Cette thèse a pour but d'étudier l'impact de divers paramètres sur la stabilité d'une émulsion Eau/Huile (E/H) stabilisée par du Span80, en vue de développer une membrane liquide performante et durable, composée d'un extractant TDA, d'un diluant et d'une phase interne. L'efficacité de cette membrane vis-à-vis de l'extraction d'un colorant toxique est ensuite évaluée. L'Acide Orange 7 (AO 7) comme polluant modèle.

Ce travail se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants, de leur structure chimique et leur toxicité, rassemblant des données essentielles sur les colorants synthétiques, ainsi que les différentes techniques de dépollution adaptées aux effluents chargés de colorants, notamment par membrane liquide émulsionnée.

Le deuxième chapitre expose les détails des membranes liquides émulsionnées, en décrivant leur composition, leur mode de préparation et leurs principales caractéristiques. Les différents

mécanismes de transport impliqués dans l'extraction du soluté par ce type de membrane sont également détaillés.

Le troisième chapitre décrit les méthodes utilisées pour mesurer la stabilité de l'émulsion et extraire l'acide orange 7, ainsi que les appareils utilisés pour la caractérisation de l'émulsion (taille des gouttes et comportement visqueux).

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus. Nous étudions l'influence des différents facteurs sur la stabilité de l'émulsion ainsi que la caractérisation de l'émulsion par granulométrie et rhéologie. Enfin, l'application de cette émulsion stabilisée pour l'extraction de l'acide orange 7 est étudiée et discutée.

Cette étude est terminée par une conclusion générale permettant de faire la synthèse des principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I- Généralités sur les colorants

Les effluents industriels rejetés dans l'environnement contiennent une grande diversité de polluants, classés principalement en deux catégories : les polluants organiques (tels que les hydrocarbures, les solvants et les colorants) et les polluants minéraux (comme les métaux lourds, les nitrates et les phosphates). Parmi ces contaminants, les colorants synthétiques occupent une place particulièrement préoccupante en raison de leur utilisation massive dans de nombreux secteurs industriels, notamment l'industrie textile, papetière, cosmétique et agroalimentaire [44, 45]. Ces colorants, conçus pour résister à la dégradation naturelle, persistent longtemps dans l'environnement. Leur présence, même à des concentrations infimes, peut entraîner des conséquences graves sur les écosystèmes aquatiques et terrestres. Ils perturbent la photosynthèse des plantes aquatiques en réduisant la pénétration de la lumière, altèrent la qualité des sols, et présentent une toxicité aiguë ou chronique pour les organismes vivants. De plus, certains colorants, en se décomposant, libèrent des substances cancérigènes ou mutagènes, constituant ainsi une menace sérieuse pour la santé humaine.

Dans ce chapitre, nous aborderons l'origine des couleurs, les différents types de colorants, leurs impacts sur la santé et l'environnement, et les méthodes de purification des eaux usées. Cette étude vise à fournir une compréhension approfondie des enjeux liés aux colorants synthétiques et des solutions disponibles pour minimiser leur impact environnemental.

I.1. Historique de la couleur

La découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 a été un tournant majeur dans l'histoire de la chimie organique. Cette première synthèse de colorant artificiel, associée à de nouvelles connaissances en chimie théorique (structure du benzène), a conduit à la création de nombreuses familles de colorants synthétiques, tels que les colorants azoïques en 1860 [46]. Un colorant est une substance qui possède deux propriétés essentielles : la couleur et la capacité à se fixer sur un support. Cette propriété est due à l'interaction entre le colorant et le substrat à teindre, grâce à une liaison sélective. La matière colorante regroupe deux catégories les colorants et les pigments. Les colorants se dissolvent dans l'eau ou dans un solvant, tandis que les pigments restent en suspension [47-49].

I.2. Propriétés chimiques

Un colorant est une substance qui absorbe certaines longueurs d'onde de la lumière visible (entre 380 et 750 nm). La couleur que nous percevons est le résultat de la lumière réfléchiée par le colorant, qui correspond aux longueurs d'onde non absorbées. (Figure I.1)

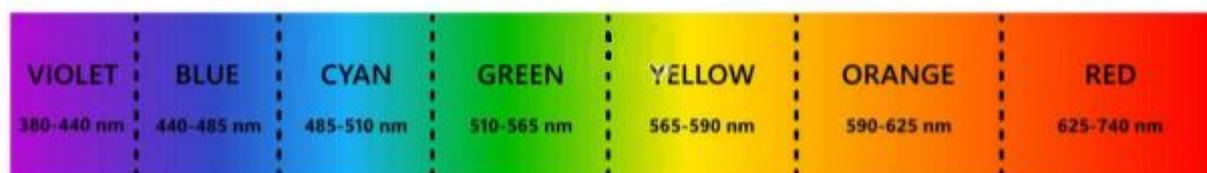


Figure I.1. Domaines d'absorption des quelques couleurs [46].

La lumière blanche est composée de toutes les longueurs d'onde du spectre visible. Lorsque cette lumière traverse un matériau contenant des chromophores, des groupes d'atomes spécifiques, certaines longueurs d'onde sont absorbées, modifiant ainsi la composition du spectre lumineux transmis. La couleur perçue est le résultat de la lumière réfléchiée par le chromophore, qui correspond aux longueurs d'onde non absorbées. C'est ce qu'on appelle la lumière diffusée.

Le chromophore est un groupe d'atomes au sein d'une molécule colorante qui confère à cette dernière sa couleur. La molécule qui porte le chromophore et lui donne sa couleur est appelée chromogène. Plus le chromophore est prêt à perdre un électron plus la couleur est éclatante [50]. Les groupes auxochromes, présents dans la structure du chromogène, peuvent influencer la couleur du chromophore en l'intensifiant ou en la modifiant (tableau I.1).

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes [46]

<i>Groupes Chromophores</i>	<i>Groupes Auxochromes</i>
-Azo (-N=N-)	- Amino (-NH ₂)
- Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	- Méthylamino (-NHCH ₃)
- Nitroso (-NO ou -N-OH)	- Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
- Carbonyl (=C=O)	- Hydroxyle (-OH)
- Vinyl (-C=C-)	- Alkoxy (-OR)
- Sulphur (>C=S)	- Groupes donneurs d'électrons

Les colorants contiennent deux types de groupes : ceux qui donnent la couleur (les chromophores) et ceux qui la modifient (les auxochromes). Ces groupes sont généralement liés à des cycles aromatiques conjugués. La longueur d'onde de la lumière absorbée par un colorant est directement liée à la taille du système aromatique. La longueur d'onde maximale d'absorption est directement proportionnelle à la taille de système [51].

I.3. Classification des colorants

On peut classer les colorants selon deux points de vue différents.

I.3.1 Classification chimique

La nature du chromophore est le critère de base dans la classification chimique [52].

➤ *Les colorants azoïques* : ce type de colorant se distingue par la présence d'une liaison (-N=N-) entre deux noyaux aromatiques (figure I.2), généralement benzéniques.

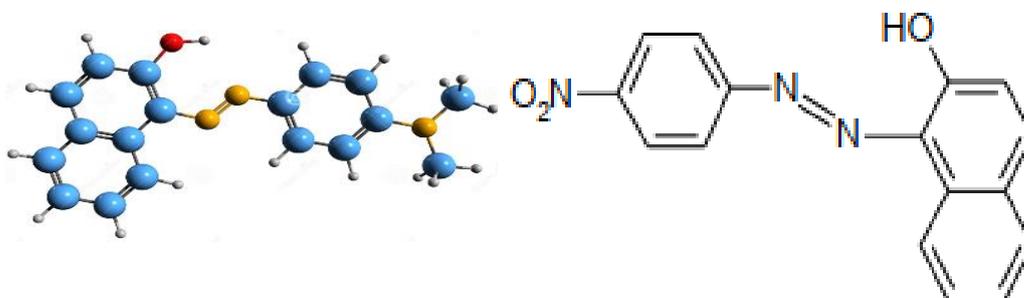


Figure I.2. Structure du rouge para.

Ils sont largement utilisés dans l'industrie textile grâce à leur résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxydation. La résistance à la biodégradation des colorants azoïques peut causer des problèmes environnementaux, car ils peuvent s'accumuler dans les sols et les eaux [53].

➤ **Les colorants triphénylméthanés** : ce colorant est dérivé du méthane. Il contient trois groupes phényle, qui sont des cycles aromatiques, liés à un atome de carbone central (figure I.3).

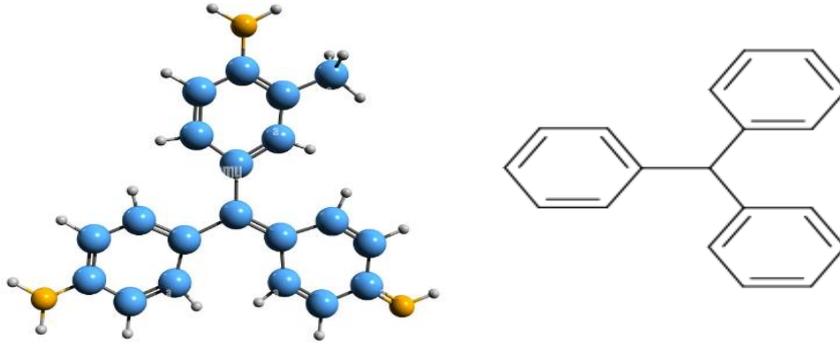


Figure I.3. Structure de triphénylméthane (chlorhydrate de rosaniline)

Ces composés trouvent leurs principales applications dans les secteurs textiles et papetier. Le triphénylméthane possède des propriétés antifongiques utilisées en aquaculture pour lutter contre les mycoses des poissons.

➤ **Les colorants indigoïdes** : Ces colorants tirent leur nom de l'indigo, un colorant végétal très ancien (figure I.4).

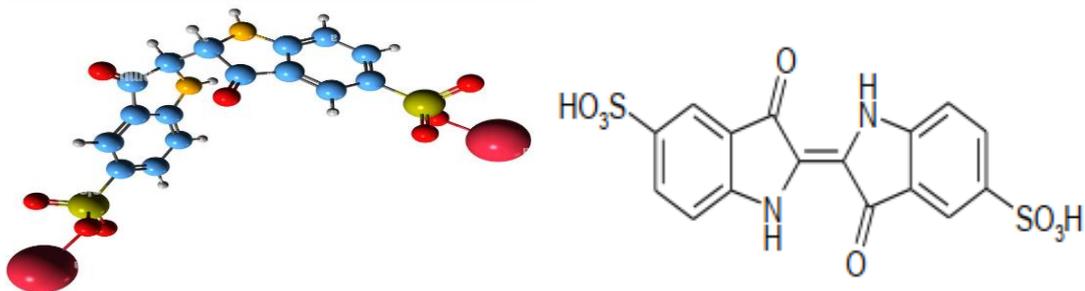


Figure I.4. Structure du carmin d'indigo

La molécule d'indigo a servi de base à la création de nombreux colorants similaires, obtenus en lui ajoutant différentes molécules. Ces dérivés présentent une large gamme de couleurs, allant du jaune au violet, en passant par l'orange, le rouge et le bleu. Les colorants indigoïdes sont généralement résistants au lavage, ce qui leur confère une bonne tenue dans le temps, mais peuvent être sensibles à

la lumière, et peuvent donc se décolorer si exposés trop longtemps au soleil. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines [54].

➤ **Les colorants xanthènes** : ces composés sont formés de trois cycles : un cycle central en forme d'anneau (pyrane) et deux cycles plats (benzènes) qui y sont attachés (figure I.5).

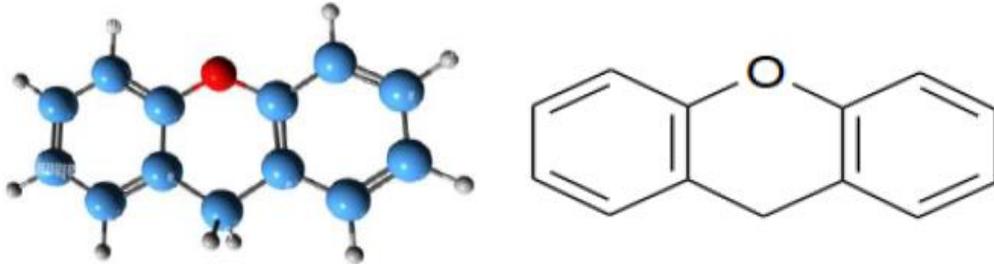


Figure I.5. Structure du xanthène.

Ils sont caractérisés par une fluorescence intense, c'est-à-dire qu'ils émettent de la lumière visible lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement lumineux. On les retrouve dans des nombreux produits, comme les aliments, les cosmétiques, les textiles et les encres d'impression [55].

➤ **Les colorants anthraquinoniques** : Les colorants anthraquinoniques, représentés dans la figure I.6, sont une famille de composés organiques dérivés de l'anthracène, un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) naturel.

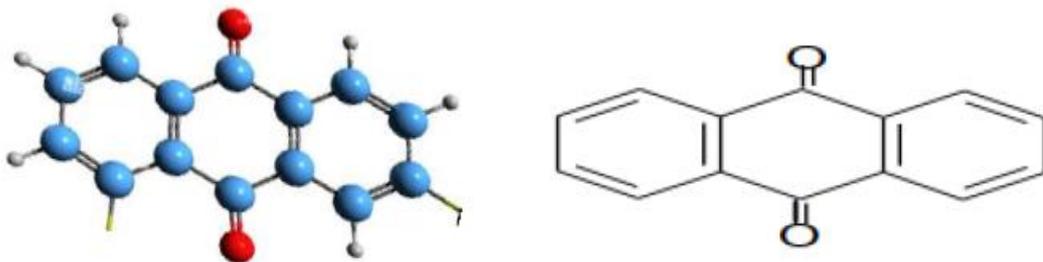


Figure I.6. Structure d'anthraquinone.

La structure de base des colorants anthraquinoniques est l'anthraquinone, une molécule plane et rigide composée de deux noyaux benzéniques fusionnés et comportant deux groupes carbonyle ($>C=O$), responsable de la couleur intense de ces colorants. Ces groupes carbonyle sont présents sur un noyau aromatique comportant deux groupes carbonyle, ce qui confère à ces colorants une grande résistance à la lumière et aux agents chimiques. L'industrie textile utilise largement ces colorants pour teindre

les fibres synthétiques car ils adhèrent bien à ces fibres et résistent très bien aux lavages et autres traitements [56].

➤ **Les phtalocyanines** : Ce type de colorants, appelés phtalocyanines (figure I.7), est caractérisé par une structure complexe et stable, comportant un atome métallique central, généralement du cuivre ou du cobalt.

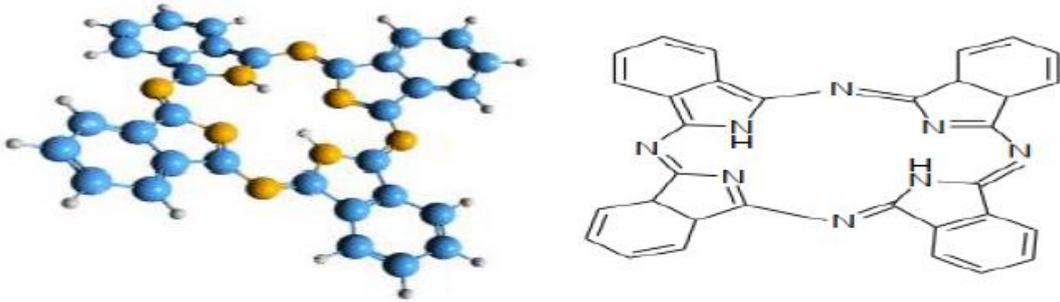


Figure I.7. Structure de la phtalocyanine.

Ces composés sont synthétisés en faisant réagir du dicyanobenzène avec un sel métallique, dans un solvant approprié et en présence d'un catalyseur. On les utilise surtout pour fabriquer l'encre pour impression, colorer les plastiques, les tissus et les peintures.

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés** : ces colorants ont une structure très simple, ils possèdent un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) voisin d'un groupe donneur d'électron (figure I.8).

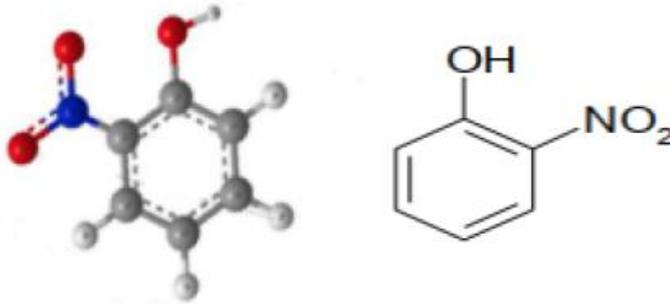


Figure I.8. Structure de colorant nitrosé.

Cette configuration induit un caractère anionique à ces colorants, ce qui restreint leur gamme de couleurs aux nuances jaunes et brunes. A cause de leur gamme de couleurs limitée, ces colorants sont moins utilisés dans l'industrie textile.

I.3.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification s'avère crucial pour déterminer le domaine d'application des colorants. Il vise principalement à étudier deux points essentiels :

- **Le degré de dissolution des colorants dans le bain** : Cette propriété est indispensable pour garantir une coloration homogène et optimale des fibres textiles.
- **L'affinité des colorants pour les différentes fibres textiles** : La nature des fibres (cellulose, polyester, etc.) influence considérablement la capacité des colorants à s'y fixer durablement.

Grace à ces deux facteurs, on peut choisir les colorants les mieux adaptés pour chaque tissu. [53].

➤ **Les colorants acides (anioniques)** : La présence de groupements sulfonates ou carboxylates confère aux colorants acides une forte polarité, favorisant ainsi leur solubilité dans l'eau. Grace à cette propriété, ils adhèrent bien aux fibres animale (laine, soie) et à certaines fibres acryliques traitées. Les colorants chargés négativement sont attirés par les charges positives des fibres formant une liaison solide qui résiste aux lavages.

➤ **Les colorants basiques (cationiques)** : Ils se dissolvent facilement dans l'eau, ce qui facilite leur application sur les tissus et leur fixation grâce à des liaisons solides entre les groupes cationiques des colorants et les groupes anioniques des fibres. Les colorants basiques sont très utiles pour teindre de nombreux types de tissus. Ils permettent d'obtenir de nombreuses couleurs résistantes, mais il faut être prudent avec ces colorants en raison de leurs risques potentiels sur la santé et l'environnement.

➤ **Les colorants azoïques insolubles** : Ils se distinguent par leur insolubilité dans l'eau. Contrairement aux colorants solubles qui se fixent par simple affinité aux fibres, les colorants insolubles se développent directement sur la fibre. Ce développement implique une réaction chimique appelée "couplage" entre une base diazotée issue du colorant et un agent de couplage présent sur la fibre. La réaction de couplage crée une liaison covalente, ce qui garantit une excellente résistance au lavage et à la lumière. Grace à leur diversité de couleurs, les colorants insolubles répondent à des nombreux besoins en matière de coloration, notamment pour les textiles naturels comme le coton, le lin et la viscose.

➤ **Les colorants de cuve** : Ils se distinguent par leur insolubilité dans l'eau. Leur application se déroule en deux étapes :

- **Réduction alcaline** : Le colorant est soumis à un traitement chimique en présence d'un agent réducteur et d'un alcali. Cette réaction transforme le colorant en sa forme soluble, appelée "leuco-dérivé". Ce dernier est capable de pénétrer facilement dans les fibres textiles.
- **Ré-oxydation in situ** : Le leuco-dérivé est ensuite ré-oxydé sur la fibre, lui redonnant sa forme insoluble et colorée. Cette ré-oxydation permet une fixation permanente du colorant sur la fibre.

Les colorants de cuve offrent une solution durable et résistante pour la teinture des fibres cellulosiques et animales. Malgré la complexité du processus de teinture, les colorants de cuve offrent une excellente solidité et une large gamme de couleurs [48].

- **Les colorants réactifs** : Grâce à leur réactivité, ils forment des liaisons covalentes solides avec les fibres. La présence de certains groupements chimiques spécifiques confère au colorant cette propriété remarquable. La liaison covalente entre le colorant et la fibre garantit une excellente résistance au lavage, à la lumière et aux agents chimiques. Ce colorant permet de teindre aussi bien les fibres naturelles (coton, lin et soie) que les fibres artificielles (viscose, nylon).
- **Les colorants directs (substantifs)** : Ces colorants, soluble dans l'eau, se lient aux fibres de coton par des forces électrostatiques et d'interactions de Van der Waals. Ces colorants, bien que limités aux fibres cellulosiques, offrent l'avantage d'être simples d'utilisation et économique, ce qui en fait un choix privilégié pour les applications industrielles.
- **Les colorants à mordant** : Ils se distinguent par leur capacité à réagir avec des sels métalliques préalablement fixés sur la fibre. Cette réaction chimique crée un complexe stable et insoluble qui permet une coloration durable et résistante. La liaison entre le colorant et le métal est extrêmement forte, ce qui garantit une excellente résistance au lavage, à la lumière et aux agents chimiques. En teinturerie industrielle, les colorants à mordant sont souvent utilisés pour teindre la laine avec du chrome.
- **Les colorants dispersés** : Ces colorants appelés aussi plastosolubles sont peu solubles dans l'eau. La fixation des colorants dispersés sur la fibre est assurée par des forces d'attraction moléculaire. Les colorants dispersés trouvent leur principale application dans la teinture des fibres synthétiques et artificielles. Leur excellente solidité aux lavages et à la lumière en fait de ces colorants de choix pour les textiles d'usage courant.

I.4. Toxicité des colorants

Les colorants constituent les éléments chimiques fondamentaux de l'industrie textile, conférant au fil et aux tissus la variété de couleurs qui les caractérise. Ils jouent un rôle crucial dans l'esthétique et l'attractivité des vêtements et autres produits textiles. Cependant, l'utilisation de colorants textiles peut présenter plusieurs dangers pour la santé humaine. Les eaux usées issues de l'industrie textile constituent un mélange hétérogène de substances polluantes. Elles regroupent une large variété de contaminants, allant des pesticides organochlorés aux métaux lourds présents dans les colorants et utilisés lors du processus de teinture [57, 58]. Malheureusement, les métaux de transition (chrome, nickel, cobalt, cuivre) couramment utilisés pour renforcer la fixation des colorants sur la fibre, représentent une menace sérieuse pour la santé humaine et l'environnement [59, 60]. Par ailleurs, d'autres substances chimiques dangereuses sont souvent employées dans les procédés de teinture. Parmi les plus inquiétants, on retrouve : la dioxine, les métaux lourds, le formaldéhyde et les colorants azoïques (libèrent des amines cancérigènes).

La toxicité des colorants azoïques est un problème qui persiste depuis longtemps. L'augmentation alarmante des cas de cancers de la vessie chez les employés de l'industrie textile a mis en évidence le lien direct entre l'exposition prolongée à certaines substances utilisées dans les processus de teinture et l'apparition de cette maladie [61,62]. Des études scientifiques ont ensuite confirmé le caractère cancérigène des colorants azoïques pour l'homme et l'animal. Le pouvoir cancérigène des colorants azoïques réside dans leurs dérivés amines. La liaison azoïque, élément central de ces molécules, se révèle fragile et peut être facilement brisée par les enzymes présentes dans les organismes mammifères, y compris l'homme. Cette rupture libère les dérivés amines, responsables du développement de cancers [63, 64]. Plusieurs colorants azoïques ont la capacité d'endommager l'ADN, ce qui peut causer des mutations et conduire à la formation de tumeurs malignes. Cette propriété cancérigène est un danger majeur pour la santé humaine [65].

I.5. Impacts sur l'environnement

L'industrie textile est l'une des plus consommatrices d'eau au monde, ce qui peut entraîner des pénuries d'eau dans certaines régions. Les rejets des usines textiles représentent une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques en raison de leur forte charge en produits chimiques, colorants et fibres [66]. L'accumulation de substances nutritives dans les eaux usées peut causer une prolifération d'algues et perturber l'équilibre des écosystèmes aquatiques. L'industrie textile se caractérise par une multitude de processus, tant mécaniques que chimiques, qui contribuent à la création de vêtements et textiles et chaque processus individuel possède son propre impact sur l'environnement. Les effluents textiles contiennent une multitude de substances chimiques dangereuses, dont : Soufre, colorants de

cuve, nitrates, acide acétique, savons, composés de chrome, métaux lourds (cuivre, arsenic, plomb, cadmium, mercure, nickel, cobalt). La combinaison de ces substances rend l'effluent textile hautement toxique, en plus de la toxicité chimique, les effluents textiles sont souvent rejetés à des températures et des pH élevés, ce qui aggrave encore leur impact environnemental [67]. L'accumulation des couleurs dans les effluents textiles bloque la lumière du soleil, élément vital pour la photosynthèse et la survie des organismes aquatiques [68, 69]. La figure I.9 illustre des dommages causés par les rejets textiles dans l'environnement

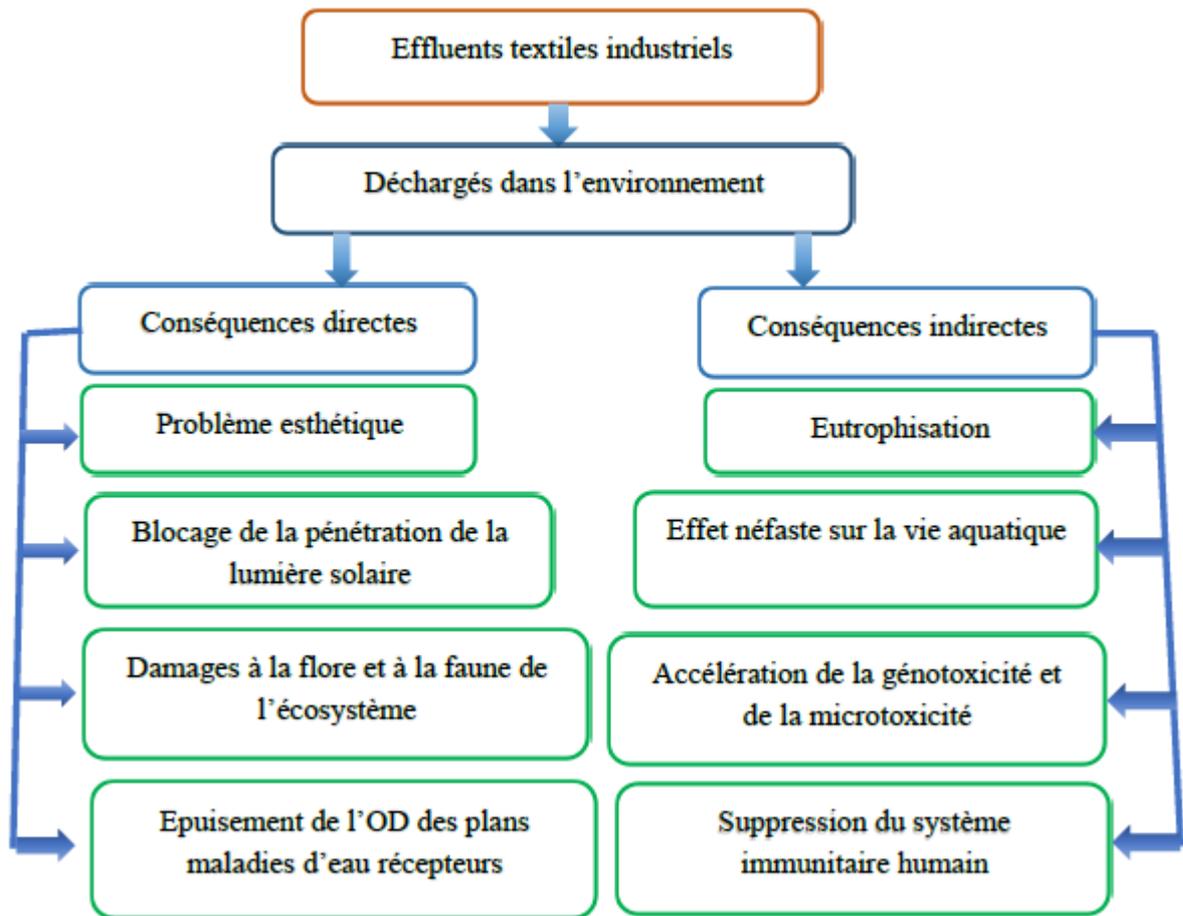


Figure I.9. Représentation schématique de l'impact des eaux usées textile rejetées dans l'environnement [60].

I.6. Procédés de traitement des effluents textiles

Trois types de techniques, utilisées pour traitement des eaux usées, sont les plus courantes (chimique, physique et biologique) [70, 71].

I.6.1. Traitement biologique

Le traitement biologique exploite la capacité des micro-organismes à dégrader les polluants, y compris les colorants textiles. De nombreuses études ont démontré la possibilité d'une biodégradation partielle ou complète des colorants [72,73]. Cependant, la plupart des colorants sont stables et résistants à la biodégradation, ce qui représente un défi majeur pour ce type de traitement.

I.6.2. Traitement chimique

Le traitement des effluents textiles par voie chimique représente un outil précieux. En s'attaquant aux composés récalcitrants et en améliorant la biodégradabilité, elle contribue à une meilleure gestion des eaux usées et à la protection de l'environnement. Des recherches et innovations continues sont nécessaires pour optimiser les techniques d'oxydation et minimiser leurs impacts négatifs [74, 75].

I.6.3. Traitement physique

Les principales techniques de séparation mises en œuvre reposent sur des mécanismes physiques tels que la sédimentation, la diffusion thermique [76-78], la coalescence induite par des lits poreux, un champ centrifuge, l'adsorption, l'échange d'ions, des ultrasons ou un champ électrique, la filtration membranaire [79,78].

Un aperçu sur les avantages et les inconvénients de quelques techniques est présenté dans le Tableau I.2.

Tableau I.2. Avantage et inconvénient de quelques techniques de séparation.

<i>Les techniques</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
1. Distillation réactive [82]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Économiser la consommation de chaleur thermique. ✓ Réduire les coûts d'investissement et d'exploitation 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forme des esters à haut point d'ébullition et des dimères
2. Electrodialyse [83]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réduction de l'effet inhibiteur du produit ✓ Offre un haut degré de séparation et de productivité 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Production d'une grande quantité d'eaux usées. ✓ Coût d'investissement et d'exploitation élevés.
3. Adsorption [84]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Coût faible et régénération facile ✓ Pollution minimale 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Durée de vie courte du solvant, ✓ Faible capacité, ✓ Tâche très longue, ✓ L'utilisation de sorbants purs entraîne des coûts importants, ✓ Capacité d'adsorption limitée.
4. Précipitation [85]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Méthode de séparation simple et fiable ✓ Procédé le plus couramment employé à grande échelle. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Production d'eaux usées et de déchets solides ✓ Ne pas garantir la pureté souhaitée ✓ Production des boues ✓ Consommations chimiques élevées ✓ Tâche très longue
5. Echange d'ions [86]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nécessite un équipement simple et peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La récupération des produits est beaucoup plus complexe ✓ La régénération des matériaux ioniques nécessite des réactifs chimiques coûteux qui causent également une pollution secondaire
6. Osmose inverse [87]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nécessite peu d'énergie. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Un processus complexe.
7. Extraction liquide-liquide [88]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fournit un produit de haute pureté à un coût minimal et respectueux de l'environnement ✓ Processus simple, hautement sélectif, économique et propre. ✓ Offre un rendement élevé du produit ✓ C'est un processus rapide 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nécessite un grand inventaire de solvant organique. ✓ Toxicité du solvant envers les microbes.
8. Séparation membranaire [89]	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pas de risque de mélange inverse ✓ Pas d'exposition directe des microbes aux réactifs d'extraction. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Problème de colmatage de la membrane.

CHAPITRE II- Généralité sur les membranes liquides émulsionnées

Les émulsions, systèmes dispersés constitués de deux liquides non miscibles (généralement une phase aqueuse et une phase huileuse), jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines industriels. Leurs applications s'étendent des industries pharmaceutiques (microencapsulation de principes actifs) et cosmétiques (crèmes, lotions) aux secteurs agroalimentaires (mayonnaises, sauces) et environnementaux (traitement des eaux, extraction sélective). Ce chapitre se concentre plus spécifiquement sur les membranes liquides émulsionnées (MLE), une technologie innovante offrant des performances remarquables dans les procédés de séparation et de purification. Nous aborderons en détail leur nature, leur composition et leurs mécanismes de transport, en soulignant leur potentiel dans les procédés de purification. Pour une compréhension approfondie des MLE, nous reviendrons d'abord sur les principes fondamentaux des émulsions, leurs mécanismes de formation et leur stabilité.

II.1. Généralités sur les émulsions

Une émulsion est un mélange de deux liquides qui ne se mélangent pas, où l'un est dispersé en petites gouttes dans l'autre. Les deux phases sont non miscibles, l'une est hydrophile (phase aqueuse) et l'autre est hydrophobe ou lipophile (phase organique). [90, 91].

II.1.1. Types d'émulsion

Dans une émulsion, on distingue deux phases, la phase dispersée (ou interne) est constituée de fines gouttelettes d'un liquide immiscible dans l'autre. La phase dispersante, ou phase continue, constitue le milieu dans lequel les gouttelettes de la phase interne sont dispersées. La nature de la phase interne détermine le type de l'émulsion (figure II.1) [92].

- **Emulsions directes (H/E)** : sont des dispersions d'huile dans l'eau, où l'huile constitue la phase dispersée et l'eau la phase continue.
- **Emulsions inverses (E/H)** : dans ce type d'émulsion l'eau constitue la phase dispersée et l'huile la phase continue.
- **Emulsions multiples** : sont des systèmes complexes où une émulsion simple est elle-même dispersée dans un autre milieu, formant des structures de type eau dans l'huile dans l'eau (E/H/E) ou huile dans l'eau dans l'huile (H/E/H).

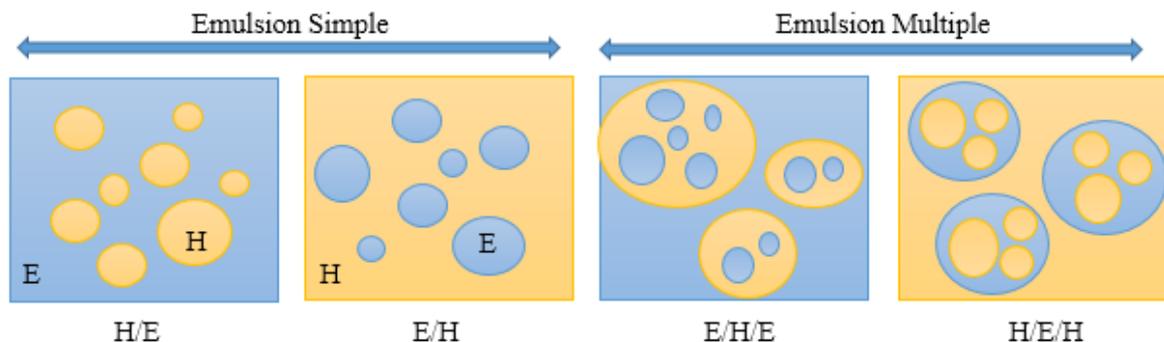


Figure II.1. Type des émulsions.

Les émulsions sont thermodynamiquement instables, elles regroupent deux liquides qui ne se mélangent pas naturellement et qui, avec le temps, se sépareraient. Pour les maintenir stables, on utilise un stabilisant appelé tensioactif. Ils permettent de maintenir les deux phases mélangées en diminuant la tension interfaciale [93].

II.1.2. Tensioactif

Les tensioactifs sont composés de deux côtés distincts, le côté qui aime l'eau est appelé "hydrophile". Il est attiré par l'eau et se dissout facilement dans celle-ci, et le côté qui aime l'huile est appelé "lipophile" (Figure II.2). Il est attiré par l'huile et se dissout facilement dans celle-ci. Grâce à cette structure, ils se concentrent à l'interface huile-eau, diminuant ainsi la tension interfaciale et stabilisant le mélange [94].

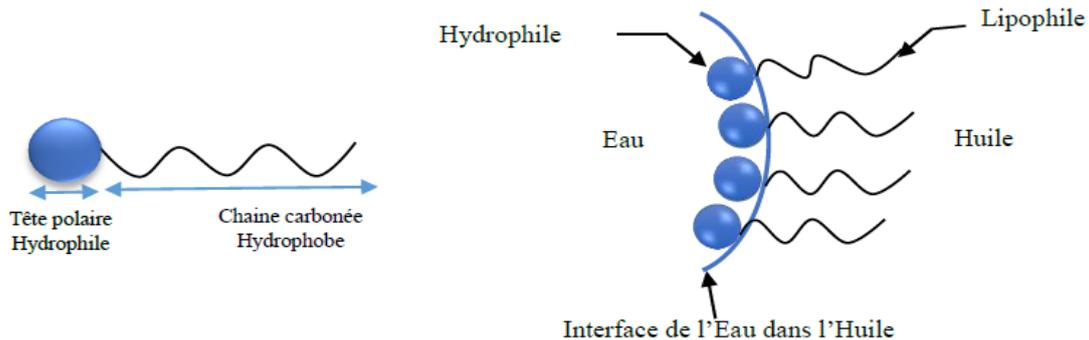


Figure II.2. Structure d'un tensioactif.

Il existe divers types de tensioactifs selon la tête polaire [95] :

- **Tensioactifs anioniques** : qui possèdent un groupement fonctionnel chargé négativement (tels que les sulfates, les sulfonates et les phosphates).
- **Tensioactifs cationiques** : possèdent un groupement fonctionnel chargé positivement, les sels d'ammonium quaternaires sont les plus importants.
- **Tensioactifs zwitterioniques (amphotère)** : possèdent simultanément des groupes fonctionnels cationiques et anioniques, conférant à la molécule un caractère ionique dépendant du pH du milieu (tels que les bétaines et les sulfobetaines).
- **Tensioactifs non ioniques** : possèdent une partie hydrophile constituée de groupements fonctionnels neutres (tels que les alcools et les alkylphénols ethoxylés).

Le caractère hydrophile ou lipophile d'un tensioactif dépend de la longueur et de la nature de sa chaîne carbonée ainsi que la nature de sa tête polaire. La balance hydrophile-lipophile (HLB) mesure cette tendance.

II.1.3. Balance hydrophile lipophile « HLB »

Choisir le bon tensioactif est crucial pour réussir une émulsion. Il existe deux types d'émulsions, émulsion directe et émulsion inverse, pour chaque type d'émulsion il faut un tensioactif avec la bonne hydrophilie. Pour une émulsion directe, le tensioactif doit être hydrophile. Pour une

émulsion inverse, le tensioactif doit être lipophile. La méthode HLB est un outil pratique pour choisir le bon tensioactif. L'hydrophilie des tensioactifs est quantifiée par l'indice HLB. Les valeurs inférieures à 10 indiquent une affinité pour les milieux huileux, tandis que les valeurs supérieures à 10 témoignent d'une préférence pour les milieux aqueux. Dans le tableau II.1, certaines valeurs HLB courantes sont indiquées [96, 97].

Tableau II.1. Valeurs HLB et leur application.

<i>HLB</i>	<i>Applications</i>
1-3	Antimousses
3-8	Émulsifiants eau dans huile
7-9	Agents mouillants
8-16	Émulsifiants huile dans eau
13-16	Détergents
15-40	Solubilisant

II.2. Généralités sur les membranes liquides

Les membranes présentent une grande variété de structures, allant de l'état solide au liquide, et de l'homogénéité à l'hétérogénéité. C'est une barrière sélective entre deux phases, permettant ainsi l'élimination ou l'extraction ciblée de solutés à faible concentration, grâce à la présence des molécules qui capturent les substances à séparer. Les membranes liquides, quant à elles, sont caractérisées par une phase liquide (comme un film d'huile) qui peut être soit immobilisée sur un support, soit libre dans le système [98]. Cette phase liquide, composée de liquides ou de gaz, sert de barrière membranaire entre les deux parties aqueuses qui sont : la phase d'alimentation, également appelée phase externe, est l'eau contenant les espèces à extraire et la phase de stripping, également appelée phase interne, est l'endroit où l'espèce extrait sera piégée (figure II.3). Les différentes phases sont définies pour qu'une extraction et un stripping simultanés se produisent. Grâce à leur propriété de séparation, les MLs ont trouvé de nombreuses applications en chimie, biologie et l'environnement [99- 101].

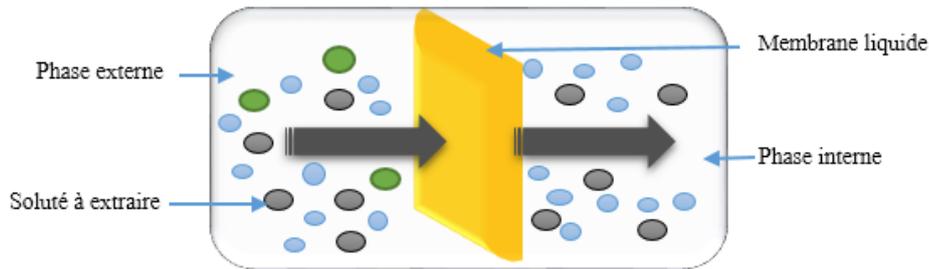


Figure II.3. Principe d'une membrane liquide.

Les MLs offrent une alternative novatrice aux procédés d'extraction liquide-liquide traditionnels en intégrant simultanément les étapes d'extraction et de dés-extraction. Cette approche, mise en œuvre grâce à différents types de membranes liquides (émulsionnées, supportées et épaisses) [102-104].

➤ **Membrane liquide épaisse (MLB)** : ce type de membrane liquide, disposée en forme U (pont de Schulman), utilise une phase organique immiscible pour séparer la phase aqueuse d'alimentation de la phase de stripping [105-107]. Le principe de base reste le même : la phase liquide organique agit comme une barrière sélective, permettant le transport de certaines espèces chimiques tout en retenant d'autres. Mais elle présente certains inconvénients tels qu'une petite surface interfaciale, une cinétique de transfert lente à cause de la couche organique épaisse, ce qui se traduit par des taux de transfert à ceux observés avec les MLS et MLE [108-110].

➤ **Membrane liquide supportée (MLS)** : Ward et Robb ont développé ce type de membrane en 1967 est un processus à une seule étape puisqu'elle combine toutes les étapes du processus (telles que la diffusion, l'extraction, le stripping et la régénération) en une seule étape. Dans ce type de système, la membrane liquide est retenue dans un support poreux par des forces d'adsorption. Quelques gouttes de la solution membranaire sont déposées sur le support, puis diffusent à l'intérieur de sa porosité. La MLS présente de nombreux inconvénients tels qu'un flux plus faible en raison d'une surface de contact réduite, une perte de solvant immobilisé soit par évaporation, soit par une différence de pression excessive forçant le solvant à sortir des pores de support [111-114].

➤ **Membrane liquide émulsionnée (MLE)** : Depuis sa découverte par Norman Li en 1968, l'extraction par MLE s'est imposée comme une méthode de choix pour la séparation et la purification, notamment dans le traitement des solutions diluées [115-119].

II.2.1. Mécanisme de transport dans les membranes liquides

Le gradient de concentration constitue la force motrice du transport membranaire. Ce transfert se déroule en cinq étapes [120]. Premièrement, le soluté contenu dans la phase aqueuse externe migre vers l'interface de la membrane où il est fixé. Il peut alors réagir avec un extractant présent dans la membrane, formant un complexe. Ce complexe (ou le soluté seul) diffuse ensuite à travers la membrane organique pour atteindre l'interface interne. Grâce à une réaction d'échange, l'agent de l'extraction est libéré dans la membrane, entraînant le relâchement du soluté dans la phase aqueuse interne. Finalement, le soluté diffuse vers le cœur de la gouttelette interne. On distingue deux types de transport : le transport direct (type I) et le transport assisté par transporteur (type II), qui diffèrent par le mécanisme de transport du soluté [121, 122].

II.2.1.1. Système de type I

Dans ce système (appelé aussi transport non facilité), le transport du soluté « A » à travers la membrane liquide organique, qui ne contient pas d'extractant, se fait par diffusion passive. Le soluté étant soluble dans les trois phases, il migre du compartiment d'alimentation vers la membrane puis vers le compartiment de réception.

➤ *Mécanisme de transport pour le système de type I*

On introduit dans la phase interne un composé « B » qui ne peut pas traverser la membrane. Ce composé réagit de manière irréversible avec le soluté « A » ayant traversé la membrane, formant un complexe « AB » également insoluble dans la phase organique, empêchant ainsi sa diffusion inverse (voir figure II.4). Cette réaction chimique piège le soluté « A » dans la phase interne, maintenant une faible concentration et créant ainsi un gradient de concentration important qui favorise un transfert maximal du soluté depuis la phase externe [123]. L'accumulation du complexe « AB » dans un espace restreint (phase interne) conduit à une augmentation de concentration [124, 125].

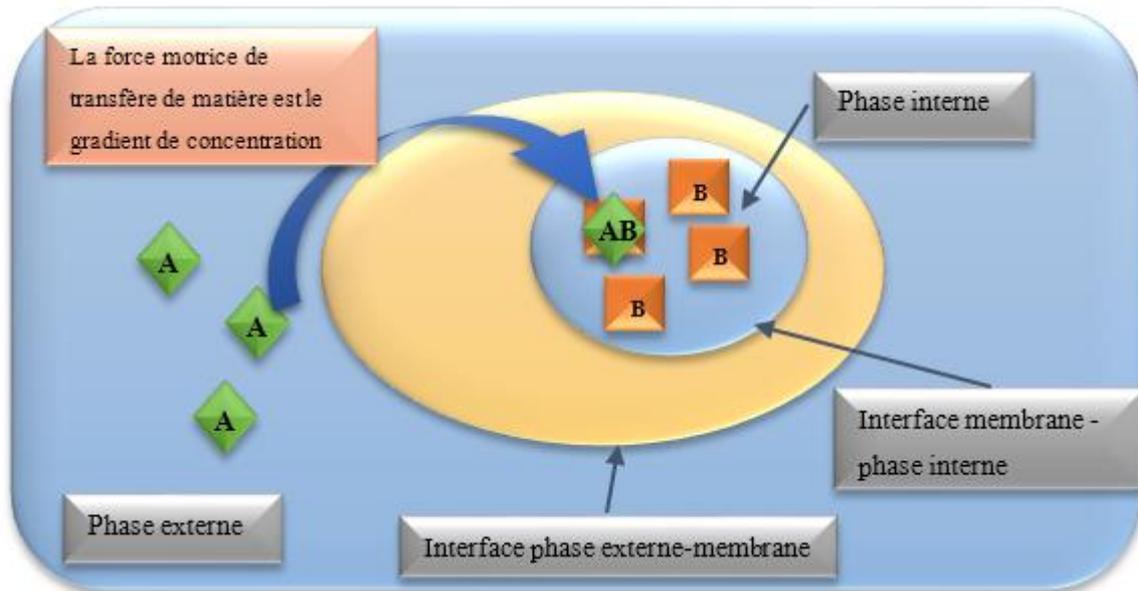


Figure II.4. Mécanisme de transport pour le type I.

II.2.1.2. Système de type II

Ce système (appelé aussi transport facilité) est caractérisé par la présence d'un transporteur. L'insolubilité du soluté dans la membrane organique rend le transport direct (type I) impossible dans ce système. Un transporteur spécifique (extractant) est indispensable pour complexer le soluté et le transporter de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne, en le faisant traverser la membrane.

➤ Mécanisme de transport pour le système de type II

Dans ce cas, afin d'améliorer l'efficacité du processus d'extraction, un composé spécifique « X », confiné dans la membrane, insoluble dans les milieux aqueux est employé comme transporteur. À l'interface entre la phase externe et la membrane, l'extractant « X » se lie sélectivement au soluté « A » pour former un complexe « AX » soluble dans la membrane. Sous l'action d'un gradient de concentration, le complexe migre par diffusion à travers la membrane vers l'interface interne. Là, il rencontre l'agent de piégeage « B » avec lequel il réagit préférentiellement, libérant ainsi le soluté « A » qui se lie de manière irréversible à « B ». L'extractant « X », régénéré, diffuse alors à nouveau vers l'interface externe pour poursuivre son cycle de transport (Figure II.5) [90]. Le gradient de pH constitue un moyen de transférer le soluté dans le cas où les extractants sont basiques ou acides [126].

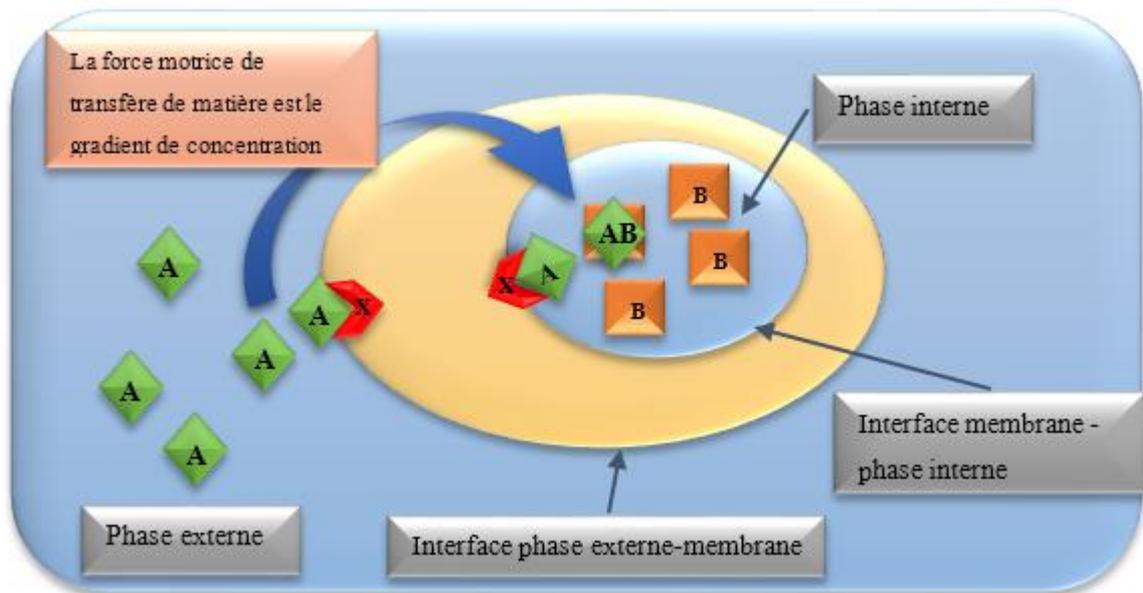
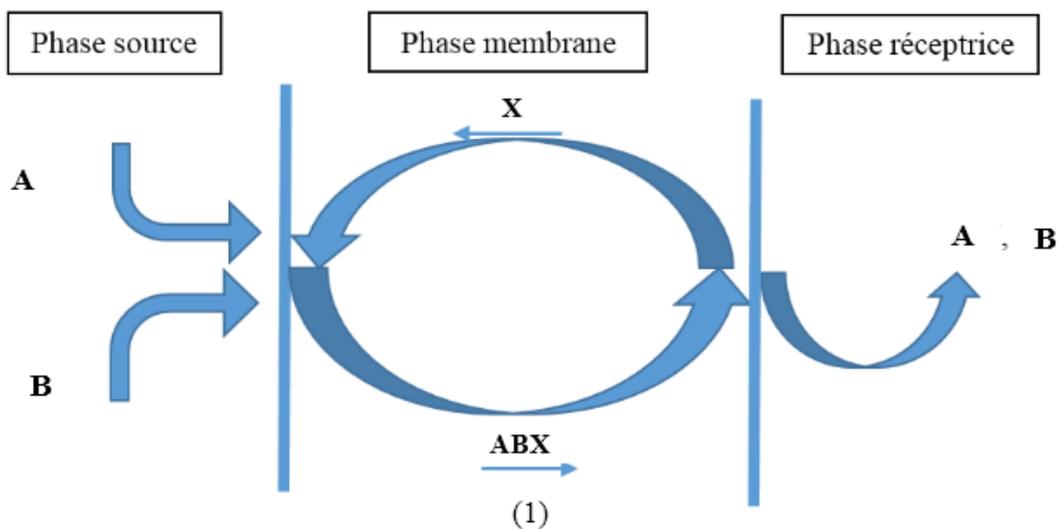


Figure II.5. Mécanisme de transport pour le type II.

Ce mode de transport présente un fort potentiel pour le traitement des eaux contaminées par des métaux lourds, notamment les lixiviats miniers [127]. Il offre également la possibilité de transporter simultanément plusieurs espèces, soit dans le même sens (co-transport), soit dans des sens opposés (contre-transport), comme illustré en Figure II.6 [128]. Cette caractéristique ouvre de nouvelles perspectives pour le traitement de solutions complexes.



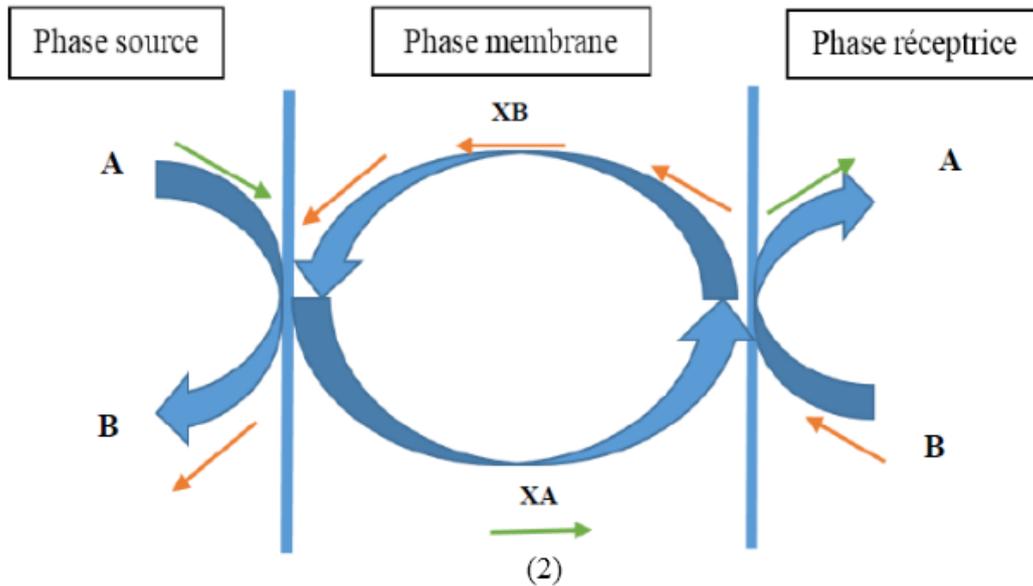


Figure II.6. Représentation schématique du transport couplé de soluté à travers une membrane liquide : 1) Co-transport, 2) Contre-transport.

Le Co-transport est un processus où l'extractant « X » forme un complexe ternaire avec les solutés « A » et « B », facilitant leur transport simultané dans la même direction le soluté « A » et « B » sont transportés par l'extractant « X » formant un complexe dans la même direction à travers la membrane (figure II.6.a). Le contre-transport est un mécanisme d'échange où l'extractant « X » transporte le soluté « A » dans une direction et le soluté « B » dans la direction opposé (figure II b) [129, 130].

II.2.2. Membranes liquides émulsionnées (MLE)

Parmi les différentes catégories de membranes liquides, la MLE est considérée comme l'un des types de membranes liquides les plus intéressants et prometteurs tant pour la recherche que pour les diverses applications industrielles. Elle présente des applications très vastes telles que l'extraction de divers solutés à faible concentration (ions métalliques, acides organiques, amines, etc.) des effluents, la séparation des hydrocarbures et également en application biomédicale [131-133].

C'est en 1968 que Li a mis au point MLE ou LSM, marquant ainsi les débuts de la séparation par film liquide [134]. Cette technologie, dont le principe repose sur la perméabilité sélective des solutés, a fait ses preuves dès 1986 à Lenzing, AG, où elle a été utilisée avec succès pour traiter un débit de 75 m³/h d'eaux usées contenant de 0,3 à 200 mg/L de zinc, avec un taux d'extraction supérieur à 99,5% [135]. La MLE se compose d'un fin film de liquide organique, intercalé entre

deux phases aqueuses de compositions distinctes. On peut visualiser cette structure comme une "bulle dans une bulle" : la bulle interne renferme le réactif de la phase interne, tandis que la bulle externe, délimitée par une interface spécifique, contient les transporteurs ou extractants (figure II.7). La région extérieure à cette double bulle constitue la phase source. Le transport de soluté à extraire depuis la phase d'alimentation vers la phase réceptrice à travers MLE est motivé par le gradient de concentration maintenu par une activité quasi nulle du soluté cible dans la phase réceptrice [136-138].

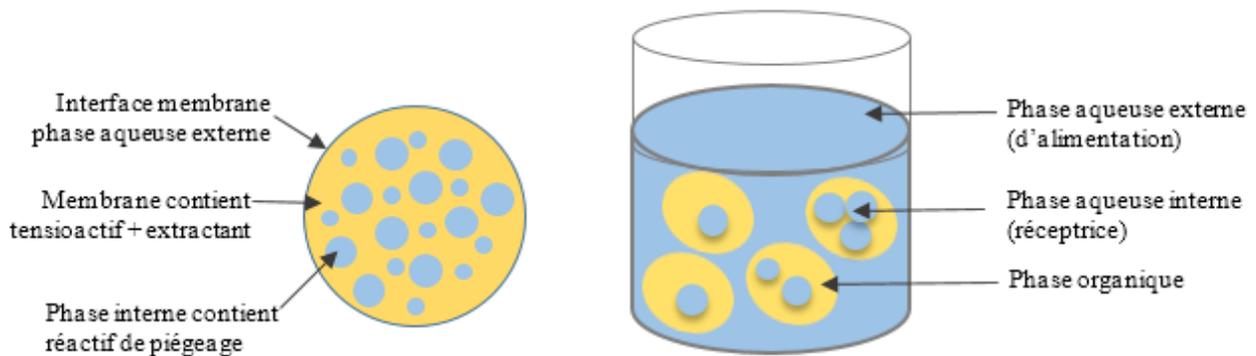


Figure II.7. Représentation schématique de la membrane liquide émulsionnée.

L'efficacité de MLE repose sur une formulation précise de la phase membranaire, qui implique un choix judicieux des transporteurs, des émulsifiants et des différentes phases [139].

II.2.2.1. Composition de la membrane liquide émulsionnée

L'émulsion est un mélange constitué de deux phases l'une dispersée dans l'autre. Elle contient un réactif spécifique destiné à complexer le soluté à séparer. La stabilité de cette émulsion est assurée par la présence de tensioactifs à l'interface huile-eau. La phase organique, composée du diluant, des tensioactifs et de l'extractant, joue un rôle essentiel dans le processus d'extraction.

a) Tensioactif

Les agents tensioactifs, par leur nature amphiphile, s'adsorbent à l'interface huile-eau, formant une barrière qui s'oppose à la coalescence des gouttelettes et favorise la dispersion de la phase dispersée. La nature hydrophile ou lipophile d'un tensioactif, reflétée par sa valeur HLB, détermine le type d'émulsion qu'il stabilise. Les tensioactifs à longue chaîne hydrophile favorisent les émulsions H/E, tandis que ceux à longue chaîne hydrophobe favorisent les émulsions E/H. Les formulations MLE s'appuient principalement sur des tensioactifs non ioniques tels que le Span80 (HLB 4.3), reconnu pour sa biodégradabilité et son origine naturelle [140]. Des émulsifiants

bifonctionnels, combinant les propriétés d'émulsification et de transport, sont également employés pour optimiser les processus MLE [141].

b) *Extractant*

Le deuxième composant majeur de la phase organique est l'extractant, une molécule qui capture les solutés formant un complexe dans la phase aqueuse, les transporte à travers l'interface, et libérant dans la phase organique créant ainsi un gradient de concentration qui favorise l'extraction [101] (tel que la tri-n-octylamine (TOA), la tridodecylamine (TDA), le phosphate de tributyle (TBP), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), etc.). Le choix du transporteur est crucial pour former des complexes stables avec les solutés et faciliter leur transfert.

c) *Diluant*

Le diluant est l'un des composants clé de la phase organique. La sélection de ce composant est basée sur certaines propriétés pertinentes telles qu'une viscosité modérée, une faible solubilité, une compatibilité avec l'extractant et le tensioactif, une incapacité à former de nouvelles phases, une densité élevée qui devrait être différente de la phase aqueuse. L'utilisation des diluants aliphatiques est préférée par rapport aux diluants aromatiques, en raison de leur faible solubilité dans l'eau, ce qui contribue à produire une émulsion plus stable [142]. Généralement, les diluants à haute densité produisent une émulsion de type H/E tandis que les diluants à faible densité produisent une émulsion de type E/H. De plus, la viscosité des diluants est l'un des paramètres de sélection les plus importants. D'après la littérature, le kérosène et l'hexane sont les diluants les plus utilisés en raison de leur faible coût et de leur faible viscosité [143]. La plupart des procédés de séparation basés sur MLE utilisent uniquement des solvants organiques à base de pétrole (tels que le kérosène, l'heptane, l'hexane, etc.) comme constituants de leur phase organique [123]. Récemment, les solvants organiques à base d'huile végétale (telle que l'huile de tournesol, l'huile de palme, etc.) ont trouvé des applications dans la fabrication de membranes liquides émulsionnées vertes écologiques (GELM) [144, 145].

d) *Phase interne*

L'agent de piégeage, généralement un acide ou une base, est ajouté à la phase interne pour convertir le soluté en une espèce chimique insoluble dans la membrane, empêchant ainsi son rétro-diffusion. La sélection de ces constituants de l'émulsion joue un rôle important sur l'efficacité d'extraction ainsi que sur la stabilité de la MLE [146].

II.2.2.2. Fabrication de la membrane liquide émulsionnée (MLE)

Une énergie doit être fournie à l'émulsion dans le processus de fabrication de l'émulsion, soit en utilisant une agitation mécanique incluant un agitateur, un mélangeur et un homogénéisateur, soit en utilisant une génération d'ultrasons pour produire des mélanges métastables [147]. L'agitation mécanique est considérée comme l'une des méthodes les plus largement utilisées.

L'émulsification est une méthode de dispersion d'un liquide dans un autre liquide. Elle implique un processus en deux étapes :

- La création de gouttelettes d'émulsion d'un liquide dans un autre liquide ou la fragmentation de gouttes,
- La stabilisation de l'interface nouvellement formée entre les deux liquides à l'aide d'un tensioactif qui empêche la ré-coalescence des fines gouttelettes de phase interne nouvellement formées.

Pour formulation de MLE, tout d'abord, l'émulsion primaire (solution homogène blanc laiteux) est préparée en mélangeant une phase huileuse (généralement des liquides immiscibles) qui constitue une barrière entre les deux phases aqueuses. La phase membranaire à travers laquelle s'effectue le transfert de masse contient une solution d'émulsifiant et d'extractants qui est homogénéisée avec l'ajout goutte à goutte d'un réactif de phase interne (par exemple NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄, HCl, etc.) à l'aide d'un dispositif de mélange à haut cisaillement pour former de fines gouttelettes de phase interne (1-10 µm) [148]. La taille des gouttelettes dépend également de l'équipement utilisé et de la composition de la phase membranaire. En régime d'agitation à faible cisaillement, la taille des gouttelettes est généralement supérieure à celle du régime d'agitation à haut cisaillement [149].

II.2.3. Procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE)

La composition de la membrane liquide émulsionnée (tensioactif, extractant, phase interne et diluant) doit être sélectionnée avec soin, car elle affecte à la fois l'efficacité d'extraction et la stabilité de l'émulsion. Les composants peuvent varier selon leurs applications, les types des solutés ciblés et de la phase externe d'alimentation [150]. Le processus de l'extraction des molécules de soluté implique l'étape de transfert de masse où l'émulsion primaire préparée est dispersée dans la phase externe d'alimentation ayant le soluté à extraire. Pendant le processus d'extraction (figure II.8), ces molécules de soluté traversent d'abord la phase membranaire, puis réagissent avec le réactif de phase interne présent sous forme de fines gouttelettes de phase interne. Le réactif de phase interne transforme le soluté perméable à l'huile en soluté imperméable à l'huile, ce qui entraîne son confinement dans la phase interne [130].

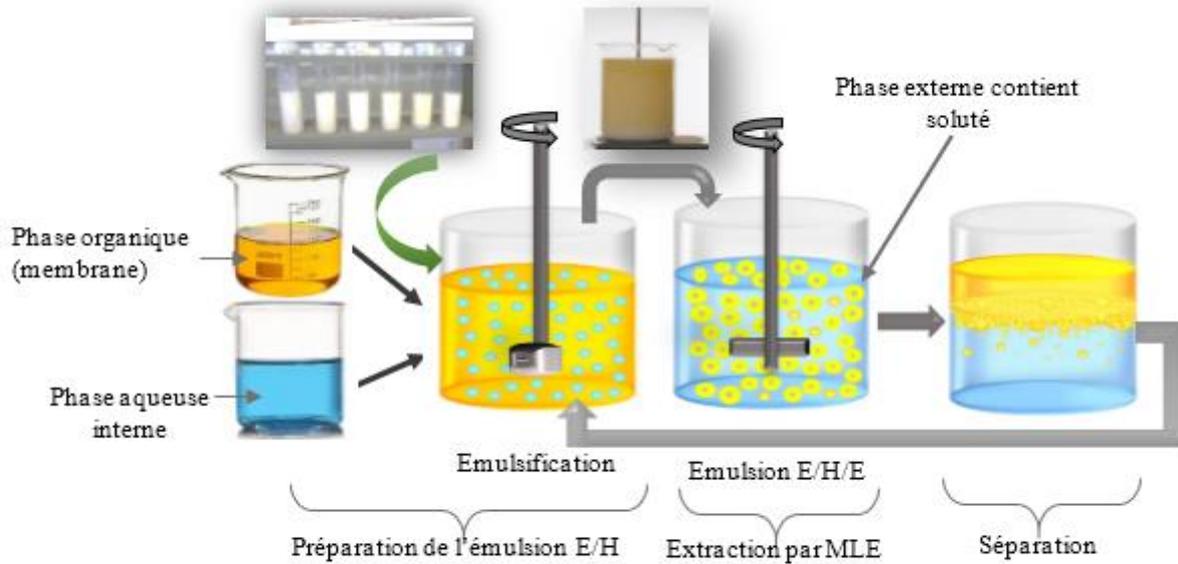


Figure II.8. Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

II.2.4. Instabilité de la membrane liquide émulsionnée

Le majeur problème associé aux émulsions est la stabilité, les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. La formation d'émulsions multiples est souvent induite, mais elle peut également survenir spontanément à proximité du point d'inversion de phase [151]. La stabilité des émulsions doubles E/H/E est limitée par plusieurs mécanismes de dégradation [152].

- **La coalescence** : Ce phénomène réduit la surface de contact entre les gouttelettes et le milieu environnant. Il peut être facilement évité en agitant bien le mélange lors de sa préparation.
- **La rupture du film interfaciale externe** : cette rupture peut entraîner
 - a)- Ejection des gouttelettes de la phase interne, entraînant une coalescence avec la phase externe.
 - b)- l'inverse du processus précédent : les globules grossissent en englobant la phase externe.
 - c)- fissuration du globule induit une perte de matière membranaire et une contamination de la phase externe.

II.2.5. Avantages et inconvénients de l'extraction par MLE

Le procédé d'extraction par MLE possède plusieurs avantages comparativement aux procédés de séparation classiques (distillation, extraction liquide-liquide, adsorption) et récents (les techniques membranaires). Les avantages des MLE sont [153-156] :

- Un procédé permettant de réaliser l'extraction et la désorption en même temps,
- Le MLE peut être opéré de manière continue,

- Consomme moins d'énergie que les autres méthodes de séparation comme l'évaporation thermique et l'électrodialyse,
- La sélectivité de séparation est élevée, particulièrement lorsqu'on emploie des extractants au sein de la phase membranaire,
- L'utilisation d'extractants coûteux est possible grâce à leur recyclage continu,
- Comme l'extractant ne se sature pas, on peut utiliser des concentrations bien plus faibles que dans les méthodes classiques,
- Un processus de désémulsification permet de récupérer la phase organique.

L'inconvénient principal de ce système de séparation est lié à la stabilité de l'émulsion :

- La perte de stabilité de l'émulsion induit une altération de la membrane, se traduisant par une diminution du rendement d'extraction,
- Le transfert osmotique d'eau vers la phase interne induit un gonflement de la membrane, entraînant une dilution de la solution et une diminution du flux de soluté.

II.2.6. Travaux réalisés par membrane liquide émulsionnée

La méthode MLE est une technologie de séparation polyvalente et en constante évolution, avec un potentiel significatif pour répondre aux défis environnementaux et industriels actuels.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'amélioration de la stabilité de l'émulsion, la réduction du gonflement et de la rupture de la membrane, et le développement de membranes liquides "vertes" en utilisant des solvants et des tensioactifs plus respectueux de l'environnement, comme les huiles végétales et les liquides ioniques. L'utilisation de la nanotechnologie et des liquides ioniques dans la formulation des MLE représente également une voie prometteuse pour améliorer leurs performances et leur stabilité. Quelques travaux sont présentés ci-dessous

✓ *Tamara L. Rasool et al. (2024) [157]* ont étudié le potentiel d'extraction du **phénol** à partir de solutions aqueuses sans agent porteur en utilisant une membrane liquide d'émulsion Pickering. Le NaOH a été utilisé comme phase interne, et la stabilité de l'émulsion a été testée. Les résultats ont montré que, après un temps de contact de 9 minutes et un taux de rupture minimal de 0,745 % dans des conditions optimales, plus de **96 %** du phénol pouvait être récupéré. Par ailleurs, l'analyse thermodynamique révèle que le processus d'extraction était endothermique et spontané, avec un coefficient global de transfert de masse de $1,115 \times 10^{-6}$ m/s. Les matériaux membranaires et les nanoparticules ont été recyclés quatre fois pour l'extraction du phénol avec une efficacité quasi similaire et sans taux de rupture significatif.

✓ *Hayder K. Admawi et Ahmed A. Mohammed (2024) [158]* ont étudié l'élimination simultanée du **cadmium**, du **cobalt** et du **nickel** d'une solution aqueuse qui a été réalisée par la méthode de la Membrane Liquide à Émulsion Verte (GELM). Un mélange d'huile de tournesol et de kérosène dans un rapport 7:3 a été utilisé comme phase membranaire, stabilisé par le Span80 comme émulsifiant. Le D2EHPA a servi de transporteur et l'acide chlorhydrique (HCl) comme phase interne. Des efficacités d'extraction et de réextraction de **97,45 %** et **98,42 %** pour le Cd^{2+} , **96,82 %** et **97,84 %** pour le Co^{2+} , et **89,74 %** et **92,69 %** pour le Ni^{2+} , respectivement, avec un taux de rupture minimal (**0,8 %**), ont été obtenues dans les conditions optimales. En utilisant la membrane recyclée, l'extraction des trois ions métalliques a été extrêmement efficace durant les six premiers cycles dans les meilleures conditions.

✓ *Afiqah Tasneem Abd Khalil et al. (2023) [159]* Ont étudié la réduction de la concentration en ions **Zn** dans une solution aqueuse par une membrane liquide à émulsion verte (GELM). Au lieu du diluant pétrolier couramment utilisé, l'émulsion a été reformulée avec de l'huile de cuisson usagée non traitée (WCO), collectée dans l'industrie agroalimentaire, comme diluant durable et économique. Cette formulation comprend également le bis (2-éthylhexyl) phosphate (D2EHPA) comme transporteur, le Span 80 comme surfactant, l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme phase interne et une solution de ZnSO_4 comme phase externe. Un taux d'élimination de **95,17 %** des ions Zn a été atteint dans les conditions optimales. Cette étude démontre l'efficacité de la GELM utilisant une huile usagée comme alternative écologique et économique pour l'élimination du zinc des eaux contaminées.

✓ *Manal Adnan Mohammed et al. (2023) [160]* ont étudié d'élimination de colorant cationique **vert de malachite** (MG) des eaux usées en utilisant le procédé de membrane liquide à émulsion (ELM). La membrane liquide à émulsion utilisée contient du n-hexane comme diluant, du Span80 comme surfactant stabilisant l'émulsion, une solution d'acide nitrique (HNO_3) 0,5 M comme phase de stripping et une solution de colorant MG comme phase d'alimentation. Les principaux facteurs influençant la séparation ont été étudiés (le rapport de traitement, la vitesse d'agitation, la concentration en surfactant, le temps d'agitation, le temps d'émulsification, le rapport des phases O/A, la concentration initiale en colorant). Les résultats ont montré qu'environ **100 %** du colorant MG cationique a été éliminé de la phase d'alimentation dans les conditions optimales. L'étude démontre que la technique ELM constitue une méthode hautement efficace et simple pour l'élimination des colorants cationiques dans l'eau.

✓ *Dan Wang et al.* (2022) [161] ont élaboré des modèles de stabilité de la membrane liquide émulsionnée par la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et par un réseau neuronal artificiel (ANN). La membrane liquide à émulsion à base d'huiles usées (WELM), produite à partir de résidus pétroliers de raffinerie, a été utilisée pour séparer le **phénol** des eaux épurées provenant des strippeurs d'eaux acides dans les installations pétrochimiques. La stabilité de cette WELM a fait l'objet d'une étude approfondie. Pour la première fois, il a été démontré que les huiles usées de raffinerie peuvent être transformées en une membrane liquide à émulsion présentant une excellente stabilité et un taux d'élimination élevé. Le taux d'élimination du phénol des eaux épurées du strippeur d'eaux acides par la WELM dépassait **85 %**. Le modèle de stabilité WELM présente une valeur applicative importante pour le traitement des eaux usées phénolées dans l'industrie pétrolière, tout en offrant une méthode écologique de valorisation des ressources.

✓ *S. Sujatha et al.* (2021) [162] ont examiné l'extraction du **nickel** d'une solution aqueuse en utilisant une membrane liquide émulsionnée verte (MLEV). L'huile de cuisson usagée et le Cyanex 301 ont montré un excellent potentiel pour l'extraction du nickel en tant que diluant et extractant respectivement. L'intensification du processus a été réalisée par criblage et optimisation des paramètres à l'aide du plan de Plackett-Burman (PBD). Dans des conditions optimales, le maximum de nickel transféré sélectivement dans la phase interne était de **98,7 %**. L'efficacité du stripping et la réutilisabilité de la MLEV ont également été étudiées pour l'extraction du nickel. Un réseau neuronal artificiel (RNA) a été utilisé pour modéliser le processus MLEV et les résultats ont été comparés.

✓ *Sina Zereshki et al.* (2021) [163] ont étudié le processus de membrane liquide émulsionnée verte (MLEV) à base d'huile de tournesol pour la séparation des ions **cuivre** des solutions aqueuses. La membrane liquide a été préparée par chargement avec du Span80 comme tensioactif, du D2EHPA comme transporteur, de l'huile de tournesol comme solvant et de l'acide chlorhydrique comme phase aqueuse interne. L'effet des paramètres de processus tels que la concentration du tensioactif, la concentration de HCl, la concentration de D2EHPA et le rapport de la phase interne à la phase organique dans la membrane ont été étudiés en utilisant le plan de Box-Behnken et la méthodologie de surface de réponse. Les résultats ont montré que plus de **94 %** des ions Cu(II) ont été extraits avec succès en 130 minutes dans les conditions optimales. Cette étude a montré que l'huile de tournesol peut être considérée comme un diluant vert à fort potentiel dans la technologie de traitement et de purification de l'eau, en particulier dans le processus ELM pour l'élimination du Cu(II) des eaux usées.

✓ *Amin Shokri et al.* (2020) [164] ont utilisé l'huile de cuisson usagée, en tant que solvant organique non toxique, peu coûteux et facilement disponible, dans un procédé de MLE verte (MLEV) sans étapes de prétraitement complexes. Le colorant **violet de méthyle 2B** (VM) a été choisi comme colorant cationique modèle pour cette étude. La MLEV proposée comprenait du Span 80 comme tensioactif, de l'acide chlorhydrique comme phase interne et de l'huile végétale usagée comme diluant. Initialement, un plan de criblage de Plackett-Burman a été utilisé pour déterminer les paramètres d'influence importants dans l'élimination du colorant par la MLEV. Ensuite, afin d'atteindre les conditions de procédé optimales, un plan de Box-Behnken a été utilisé. L'efficacité maximale d'extraction du colorant obtenue s'est avérée être de **99,1%** dans les conditions de procédé optimisées et sans utiliser d'agent transporteur. De plus, la membrane a pu être récupérée plus de sept fois.

✓ *Anil Kumar Chaudhary et al.* (2019) [165] ont exploré le potentiel de l'huile de son de riz (OSR) et de la tridodécylamine (TDDA) à être incorporés comme constituants clés dans la formulation d'une nouvelle membrane liquide émulsionnée verte (MLEV) respectueuse de l'environnement pour extraire le chrome hexavalent (**Cr(VI)**) d'une phase d'alimentation aqueuse. Les constituants pertinents de la MLEV étaient l'OSR (70 %, v/v) et l'hexane (30 %, v/v) comme diluants vert et organique, respectivement ; le TDA comme transporteur ; Span80 comme agent émulsifiant et NaOH comme phase interne. L'efficacité d'extraction (η %) et la stabilité dynamique (min) les plus élevées réalisables de la MLEV ont été obtenues à **97 ± 2 %** et **150 ± 2 min**, respectivement, dans ces conditions de procédé optimales. La présente découverte a révélé que l'OSR en tant que diluant vert possède une énorme capacité à être davantage utilisé pour l'extraction du Cr(VI) de divers flux d'effluents industriels.

✓ *Sina Zereshki et al.* (2018) [166] ont étudié l'utilisation d'une membrane liquide émulsionnée à base d'huiles comestibles pour l'élimination de colorants cationiques des solutions aqueuses. Les paramètres affectant la stabilité de l'émulsion et la vitesse d'extraction ont été étudiés. Ces paramètres étaient le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, la concentration en tensioactif, la concentration de la phase interne, la concentration de la phase d'alimentation, le rapport volumique de la phase interne à la phase organique et le rapport de traitement. Afin de stabiliser l'émulsion sans utiliser de transporteur, de l'huile de paraffine comestible et de l'heptane sont utilisés dans un rapport de 80:20. Les conditions optimales pour l'extraction du **bleu de méthylène** (BM), du **crystal violet** et du **violet de méthyle** (CV et VM), colorants cationiques, en utilisant de l'huile de paraffine comestible comme solvant respectueux de l'environnement, sont présentées. Un

pourcentage d'élimination de **95 %** a été atteint pour un mélange de colorants. Une excellente récupération de la membrane a été observée et l'extraction des colorants n'a pas diminué jusqu'à sept cycles de fonctionnement.

✓ *Sonali Kulkarni et al.* (2018) [167] ont démontré que l'extraction de l'**uranium(VI)** à partir d'une solution de nitrate métallique presque neutre en utilisant du TBP est supérieure à l'extraction à partir d'une solution concentrée d'acide nitrique. Une efficacité d'extraction très élevée et un degré d'enrichissement élevé (60) ont tous deux été atteints. La phase membranaire est constituée de paraffine liquide légère, contenant du TBP, et la phase de strippage est une solution aqueuse de carbonate de sodium. L'émulsion est stabilisée à l'aide d'un système de tensioactif polymère, qui présente un faible taux de fuite de la phase de strippage et aucun gonflement notable de l'émulsion. L'étape clé est le contrôle du pH de la phase continue entre 4,0 et 4,5 afin de neutraliser le carbonate de sodium qui fuit de la phase émulsionnée. Ils ont montré que le taux de fuite de la phase de strippage limite l'efficacité d'extraction lorsque l'on souhaite un degré d'enrichissement très élevé. Ils ont montré aussi que la phase membranaire peut être recyclée pour les cycles d'extraction suivants après avoir été réapprovisionnée en tensioactif soluble dans l'huile.

✓ *Meryem Mesli et Nasr-Eddine Belkhouche* (2018) [168] ont utilisé La technique de membrane liquide ionique émulsionnée (MLIE) comme procédé chimique pour la récupération du **Pb(II)**, à partir d'un milieu nitrate, en utilisant l'Aliquat336 comme transporteur de liquide ionique. Le Tween20, un tensioactif non ionique dispersif, a été utilisé pour la formation de l'émulsion. Les résultats ont montré que les ions plomb ont été extraits à 82,61 % par l'Aliquat336 et récupérés à 82,16 % dans une solution aqueuse d'acide nitrique, à partir d'une phase d'alimentation de nitrate de plomb(II). Les tests d'expériences de séparation du Pb(II) et du Cu(II) ont été réalisés sur la base des conditions optimales de récupération du plomb(II). La méthodologie de surface de réponse (MSR) utilisant le plan de Box-Benheken (BBD) a été utilisé pour l'étude statistique. Ainsi, le modèle cubique réduit du modèle quadratique a montré que les valeurs prédites étaient en bon accord avec celles trouvées expérimentalement et que le paramètre de concentration du liquide ionique a un effet individuel important sur la réponse. Par conséquent, la récupération du Pb(II) peut être prédite à **82,14 %** avec la meilleure désirabilité du modèle choisi dans nos conditions expérimentales.

CHAPITRE III- Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales et les réactifs utilisés pour cette étude. Dans un premier temps, nous décrirons les constituants des émulsions ainsi que le matériel utilisé pour leurs formulations. Ensuite, les techniques expérimentales utilisées pour suivre la stabilité et caractériser les émulsions préparées seront exposées. Et enfin, le protocole expérimental pour suivre l'extraction du colorant en question par membrane liquide émulsionnée a été montrée. Les travaux présentés dans ce chapitre ont été menés, au niveau des laboratoires LAIGM de Guelma et Génie de l'environnement d'Annaba pour déterminer les conditions optimales d'élimination d'un polluant toxique, à savoir l'acide Orange 7 (AO7), pour traiter les eaux usées issues de l'industrie textile.

III.1. Réactifs

III.1.1. Composition des émulsions

Les réactifs utilisés dans cette étude pour la préparation de la membrane sont présentés ci-dessous :

➤ **Diluants** : le tableau III.1 présente les différents diluants utilisés pour la formulation des émulsions.

Tableau III.1. Caractéristiques des différents diluants utilisés dans l'émulsion.

<i>Nom du solvant</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse volumique (g/cm³)</i>	<i>Constant diélectrique ϵ</i>	<i>Viscosité (mPa.s)</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>n-Heptane</i>	100,2	C ₇ H ₁₆	0,684	1.92	0,393	Reidel-de Haën
<i>n-Hexane</i>	86,17	C ₆ H ₁₄	0,659	1.88	0,309	Reidel-de Haën
<i>n-Octane</i>	114,2	C ₈ H ₁₈	0,70	-	0,515	Sigma aldrich
<i>Kérosene</i>	-	C ₁₀ H ₂₂	0,8	2	1.62	Fluka
<i>Cyclohexane</i>	84,15	C ₆ H ₁₂	0,778		0,98	Reidel-de Haën
<i>Cyclooctane</i>	112,21	C ₈ H ₁₆	0,834	2.1	1.63	Sigma aldrich
<i>Whit spirit</i>	-	De C ₈ à C ₁₂	0,78	-	-	Sigma aldrich

➤ **Tensioactif (Span80)** : Le monoléate de sorbitane fourni par Sigma Aldrich (figure III.1) a été utilisé comme surfactant dans notre étude. Ce tensioactif de type ester non ionique présente un équilibre hydrophile lipophile de 4,3 indiquant un caractère nettement lipophile. Sa masse moléculaire est de 428,6 g/mol, sa viscosité est de 100 cp à 25°C et sa masse volumique est de 0,986g/cm³. La formule chimique de Span80 est C₂₄H₄₄O₆. Span80 est le tensioactif le plus utilisé dans la composition de MLE en raison de son HLB qui favorise la formation d'une émulsion E/H [169].

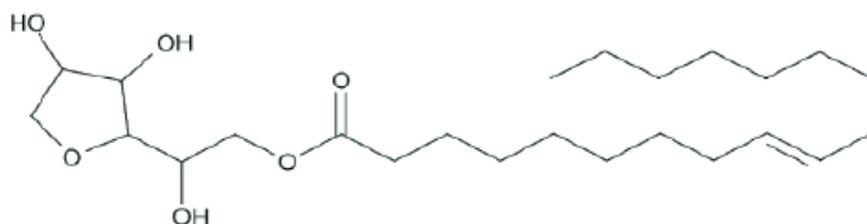


Figure III.1. Structure du monoléate de sorbitane (Span80).

➤ **Extractant (TDA) :** Le tridodecylamine (TDA) appelé aussi trilaurylamine, présentée dans la figure III.2, est choisie comme transporteur fourni par Sigma Aldrich. De masse moléculaire égale à 522 g/mol, sa formule chimique est $C_{36}H_{75}N$ et sa densité est égale à 0.823. Il est utilisé pour l'extraction de l'acide citrique, le cobalt, l'argent, le zinc et pour l'extraction des colorants [170-172].

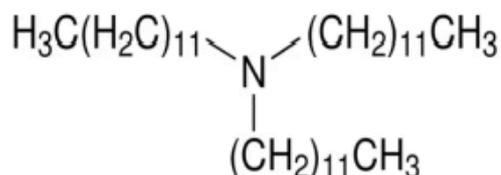


Figure III.2. Structure du tridodecylamine (TDA).

➤ **Acides :** On a testé trois acides pour la préparation de la phase interne (tableau III.2).

Tableau III.2. Propriétés des acides utilisés.

Acide	Pureté (%)	Masse moléculaire (g/mol)	Densité	Fournisseur
H_2SO_4	96-98	98,08	1,84	Biochem
HCl	36	36,46	1,18	Riedel-de Haen
HNO_3	65	63,01	1,4	Cheminova

III.1.2. Acide Orange7 (AO7)

Le polluant qui fait l'objet de cette étude est l'acide orange 7. L'AO7, un colorant organique appartenant à la famille des azoïques et également appelé Orange II, se caractérise par la formule chimique suivante $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, fournie par *Fluka*. Les différentes propriétés sont présentées dans le tableau III.3 [173]. Le colorant est utilisé dans la préparation de la solution polluée synthétique. Ce dernier et les différents réactifs employés dans cette étude ont été utilisés sans purification. La structure de ce colorant est présentée dans la figure III.3.

Tableau III.3. Propriétés de l'Acide Orange 7.

Formule chimique	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse molaire (g/mole)	350,32
Point de fusion (°C)	164
Solubilité dans l'eau (g/l)	116
Synonymes	Orange Acide 7 4-(2-hydroxy-1naphthylazo) Benzenesulfonique sel de sodium acide Sodium4-[(2-hydroxy-1-naphtyl) azobenzènesulfonate]

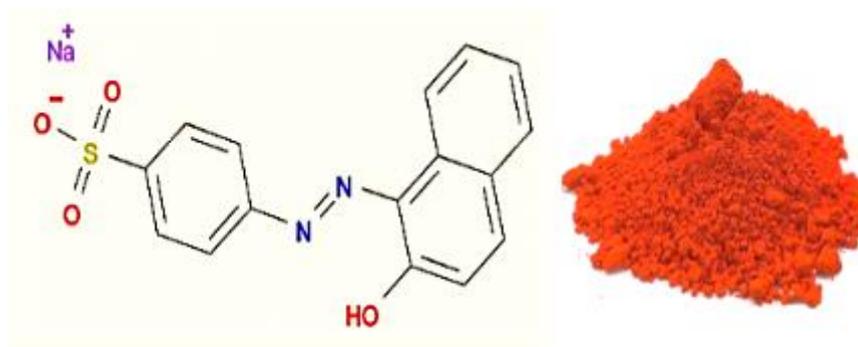


Figure III.3. Structure chimique de l'Acide Orange 7.

III.2. Matériels

Dans cette étude, nous avons accordé une attention particulière à la stabilité des émulsions destinées pour l'extraction de l'AO7. Trois techniques d'analyse ont été mises en œuvre :

- La méthode de traceur en utilisant le $[H^+]$,
- La distribution granulométrique pour déterminer les tailles de gouttelettes de l'émulsion,
- La rhéologie pour déterminer le comportement rhéologique de l'émulsion.

III.2.1. Etude de la stabilité de l'émulsion

Pour la préparation de la membrane, un homogénéiseur de type Wise Tis HG-15D a été utilisé pour l'émulsification. Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique de type RADWAG AS.510.31. Le suivi de traceur $[H^+]$ a été effectué avec un pH-mètre de type Hanna et l'agitation est assurée avec un agitateur mécanique de type RW20 Kjank & Kunkel. L'analyse de surveillance du traceur a été effectuée en prélevant des échantillons de la solution d'alimentation périodiquement et l'analysant par spectrophotomètre de type (6405 UV/VIS de JENWAY). La figure III.4 présente le montage expérimental utilisé.

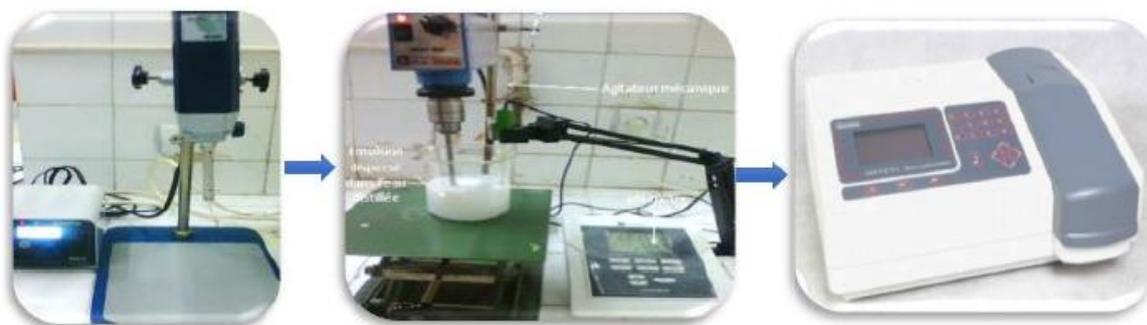


Figure III.4. Montage expérimental utilisé pour la préparation et l'étude de la stabilité de l'émulsion.

III.2.2. Granulomètre lazer *Mastersizer 2000*

La granulométrie par diffraction laser est une analyse efficace pour déterminer la distribution des tailles des particules dans un échantillon afin d'évaluer la stabilité de l'émulsion. Elle offre une mesure rapide, précise et non destructive. L'appareil utilisé pour mesurer la taille des gouttelettes est Mastersizer 2000 de Malvern Instruments avec un échantillonneur Hydro (figure III.5). Ce granulomètre permet de travailler sur une gamme de 0.02 à 2000 micromètres en voie liquide.

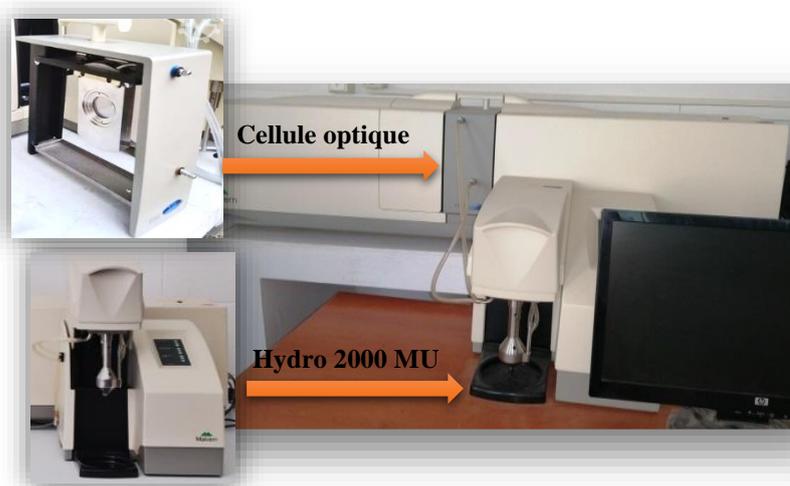


Figure III.5. Granulomètre Laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument.

III.2.2.1. Principe de fonctionnement

Ce granulomètre utilise la diffusion de la lumière laser pour mesurer la taille des particules en analysant la façon dont la lumière est dispersée dans différentes directions [174]. Les plus grosses particules dévient fortement la lumière selon des angles faibles, tandis que les

plus petites particules la dévient faiblement, mais sur des angles plus larges. La taille des gouttelettes peut être mesurée avec précision en mesurant les angles de diffusion de la lumière. Cette méthode combine les théories de Fraunhofer, qui décrit la diffraction par les grandes particules, et sur la théorie de Mie, qui est plus adaptée aux petites particules (figure III.6). Afin d'éviter les phénomènes d'interactions multiples entre les particules, qui fausseraient les résultats, l'échantillon est dilué avant d'être introduit pour faire la mesure dans cellule. Des photodiodes en silicium disposées autour de la cellule collectent la lumière diffractée par les particules. Les données numériques ainsi obtenues sont traitées par un logiciel spécifique pour déterminer la distribution granulométrique de l'échantillon [175].

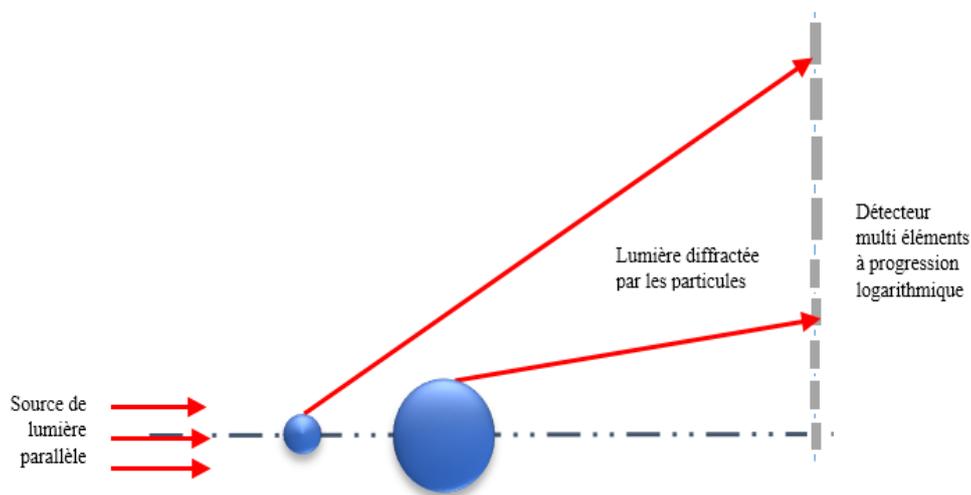


Figure.III.6. Principe de diffraction de la granulométrie laser.

III.2.2.2. Description de l'appareil

Un granulomètre laser est un appareil de laboratoire qui permet de déterminer avec précision la taille et la répartition des particules au sein d'un échantillon. Il fonctionne en mesurant la manière dont la lumière est diffractée lorsqu'elle interagit avec les particules. Deux sources lumineuses sont utilisées : un laser Hélium-Néon (633 nm) pour la mesure des particules de taille supérieure à 60 nm et une diode photoluminescente (466 nm) pour celles de taille inférieure à 45 nm (figure III.7). Cette combinaison permet d'obtenir une résolution submicronique élevée et la lumière diffusée par les particules est détectée à différents angles, permettant ainsi une description complète de la distribution granulométrique de l'échantillon [176].

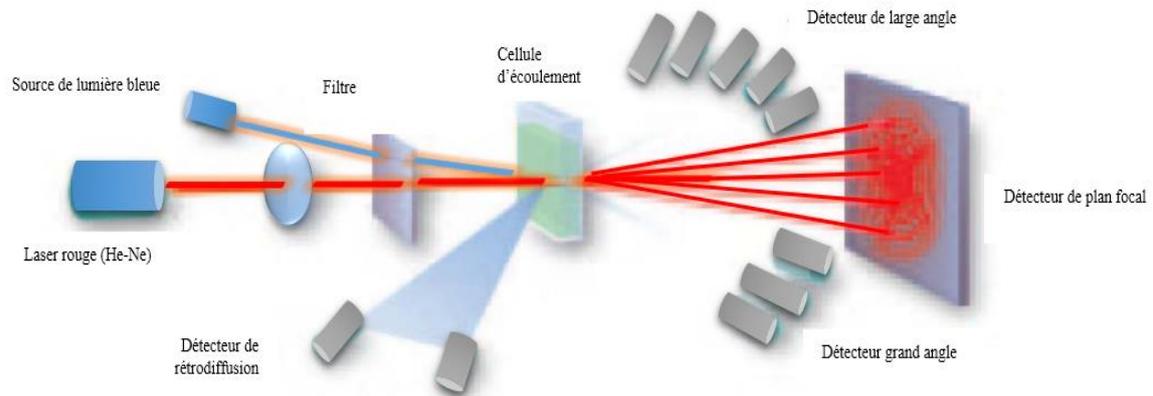


Figure III.7. Principe de fonctionnement de granulomètre à diffraction laser [143].

Les résultats sont présentés sous forme d'histogramme et peuvent être caractérisés par différents paramètres tels que les diamètres $d(0,1)$, $d(0,5)$, $d(0,9)$, $d_{3,2}$ et $D_{4,3}$. Grâce à ces paramètres, on obtient une caractérisation de la granulométrie de l'échantillon.

III.2.2.3. Composants principaux

- ✓ **Source lumineuse** : Généralement un laser (souvent un laser Hélium-Néon) émettant une lumière monochromatique et cohérente.
- ✓ **Cellule de mesure** : Un récipient transparent dans lequel l'échantillon (sous forme de suspension liquide ou de poudre dispersée dans un fluide) est introduit.
- ✓ **Système optique** : Un ensemble de lentilles et de miroirs qui collimate le faisceau laser et dirige la lumière diffractée vers le détecteur.
- ✓ **Détecteur** : Un ensemble de photodiodes disposées en cercle autour de la cellule de mesure. Chaque photodiode mesure l'intensité de la lumière diffractée à un angle spécifique.
- ✓ **Unité de traitement** : Un ordinateur équipé d'un logiciel spécialisé qui analyse les données recueillies par le détecteur et calcule la distribution granulométrique.

III.2.2.4. Mode opératoire

L'analyse granulométrique de l'émulsion est réalisée en dispersant quelques gouttes dans un milieu aqueux et en soumettant la dispersion à une agitation douce. Le liquide ainsi obtenu est ensuite introduit dans une cellule de mesure optique. Afin d'améliorer la précision des résultats, chaque échantillon est analysé trois fois et les données sont présentées sous forme d'une courbe de distribution en volume ou en nombre.

III.2.3. Analyse rhéologique

Le terme « Rhéologie » a été inventé par E.C. Bingham en 1928 pour désigner la science de l'écoulement des matériaux. La rhéologie étudie plus précisément la relation entre les déformations et les contraintes appliquées, afin de caractériser le comportement mécanique d'un matériau [177]. Dans un fluide en mouvement, la vitesse varie d'un point à l'autre en raison des frottements internes. La viscosité du fluide est directement liée au gradient de vitesse, comme l'exprime la loi de Newton : la force de frottement (F) est proportionnelle à la surface (S) et au gradient de vitesse (dv/dx).

$$F = \nu \times S \frac{dv}{dx} \quad (\text{III.1})$$

Où ν est la viscosité du fluide.

La rhéologie est une science qui étudie le comportement d'écoulement des matériaux. En appliquant une force sur un produit (par exemple, en le mélangeant), on peut mesurer sa viscosité, c'est-à-dire sa résistance à s'écouler. Les forces appliquées et le temps peuvent influencer la viscosité d'un fluide.

III.2.3.1. Grandeurs rhéologiques

La caractérisation des phénomènes de cisaillement repose sur la mesure des paramètres clés comme la contrainte de cisaillement, la vitesse de cisaillement et le taux de déformation. La Figure III.8 représente un cas typique de cisaillement : un fluide coincé entre deux plaques, l'une fixe et l'autre en mouvement. Si l'écoulement est régulier, le fluide se décompose en couche parallèles qui coulisse sans interagir [178].

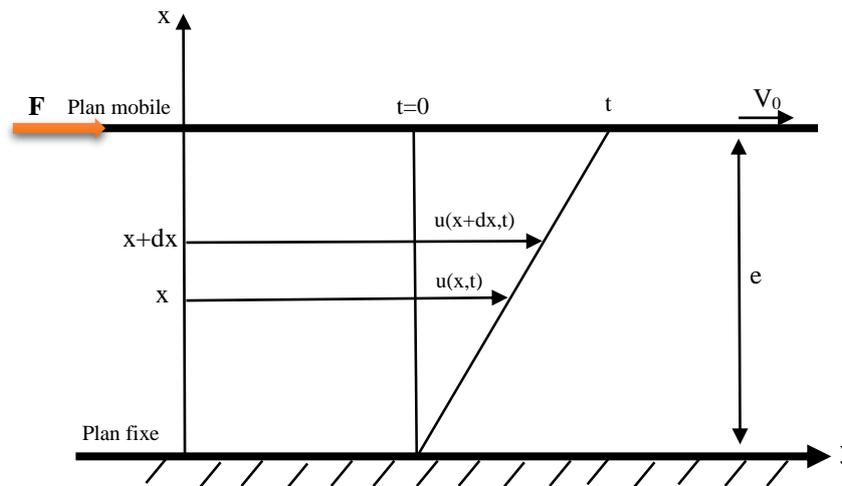


Figure III.8. Mouvement laminaire de cisaillement plan [178].

Lorsqu'un fluide est en mouvement, les interactions entre les couches génèrent des forces de résistance tangentielle, connu sous le nom de forces de cisaillement. L'intensité de ces forces, rapportée à la surface de contact, définit **la contrainte de cisaillement** (τ), une grandeur essentielle pour décrire le comportement rhéologique des matériaux. Le cisaillement d'un fluide se manifeste par un déplacement relatif des couches de fluide. L'importance de ce cisaillement est quantifiée par **le taux de déformation**. **Le taux de cisaillement** (γ) mesure la rapidité avec laquelle un fluide se déforme sous l'effet d'une contrainte. Il est directement lié à la viscosité qui quantifié la résistance du fluide a la déformation.

III.2.3.2. Viscosité

La viscosité est la résistance d'un fluide aux déformations lorsqu'il est mis en mouvement. Nous pouvons aussi définir la viscosité comme une quantité mesurant la force nécessaire pour surmonter le frottement interne dans un fluide. La viscosité est un paramètre rhéologique fondamental. Sa détermination sous différentes conditions d'écoulement permet de caractériser de manière exhaustive le comportement rhéologique d'un fluide, notamment sa nature newtonienne ou non newtonienne [179, 180].

La viscosité d'une émulsion est sensible à divers paramètres (tels que type des phases dispersée et continue, le taux de cisaillement appliqué et la taille des particules [181]. Il existe deux types de viscosité :

- **Viscosité dynamique** (η): mesure en pascal-seconde (Pa.s) exprimant la proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse (relation III.2).

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{III.2})$$

- **Viscosité cinématique** (ν) en $[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$: elle est déterminée expérimentalement par des méthodes basées sur la mesure du temps d'écoulement d'un volume connu de fluide à travers un orifice calibré. Elle est définie comme le rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique (relation III.3).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{III.3})$$

III.2.3.3. Types des fluides

Les fluides se classent en deux catégories principales : les fluides Newtoniens et les fluides non Newtoniens, ces derniers pouvant être indépendants ou dépendants du temps.

a) Fluide Newtonien

Dans un fluide newtonien la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Donc la viscosité dynamique d'un fluide Newtonien reste constante sous différentes contraintes de cisaillement et sous différents taux de cisaillement [182] (voir figure III.9 (1)).

b) Fluide non Newtonien

La viscosité pour les fluides non newtoniens dépend de la vitesse de cisaillement ou de la contrainte. Ces fluides, appelés « non newtoniens », présentent des comportements rhéologiques complexes liés à leur microstructure. La nature et la concentration des particules dispersées influencent significativement leur viscosité apparente. Il existe deux types de fluides non Newtoniens [182].

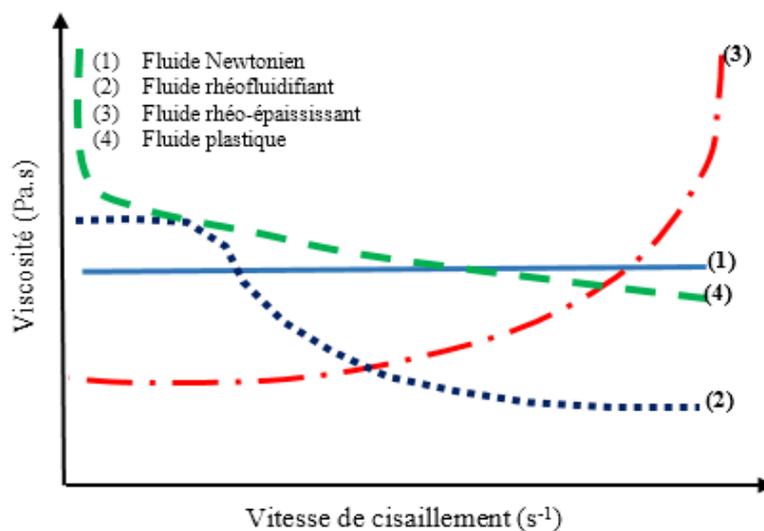


Figure III.9. Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents types des fluides [175].

- **Les fluides non Newtoniens qui ne dépendent pas du temps** : Cette catégorie regroupe les fluides non newtoniens présentant des comportements rhéologiques variés. Les fluides **rhéofluidifiants** (voir figure III.9 (2)) voient leur viscosité diminuer avec l'augmentation du taux de cisaillement, tandis que les fluides **rhéoépaississants** (voir figure III.9 (3)) présentent un comportement inverse. Les fluides **plastiques** (voir figure III.9 (4)) nécessitent une contrainte seuil pour s'écouler et leur viscosité apparente décroît avec le cisaillement.

- **Les fluides non Newtoniens qui dépendent du temps** : la structure interne pour les fluides non newtoniens change. Si cette modification est rapide, on ne la voit pas. Mais si elle est lente, la viscosité du fluide peut changer en fonction du temps, de la force qu'on lui applique ou de la durée pendant laquelle on le mélange. Il existe deux types dans cette catégorie les fluides **thixotrope** ou la viscosité diminue avec le temps et les fluides **rhéopexes** ou antithixotropes ou la viscosité augmente avec le temps.

III.2.3.4. Rhéomètre

Le rhéomètre est un instrument de mesure destiné à caractériser les propriétés rhéologiques des matériaux, qu'ils soient fluides ou solides. Contrairement au viscosimètre, spécifique pour mesure de la viscosité de fluides newtoniens dans des conditions précises, le rhéomètre permet d'étudier la réponse mécanique de matériaux complexes sous l'effet de contraintes.

III.2.3.4.1. Principe de fonctionnement

Les rhéomètres rotationnels permettent une caractérisation approfondie des propriétés rhéologiques des suspensions. Grâce à différentes géométries (plan-plan, cône-plan...etc.), on peut adapter l'instrument à de nombreux types de matériaux. Le mouvement de rotation imposé au plan supérieur génère un gradient de vitesse au sein de l'échantillon, entraînant une déformation angulaire. L'analyse de cette déformation en fonction du couple appliqué permet de caractériser les propriétés rhéologiques du matériau (Figure III.10).

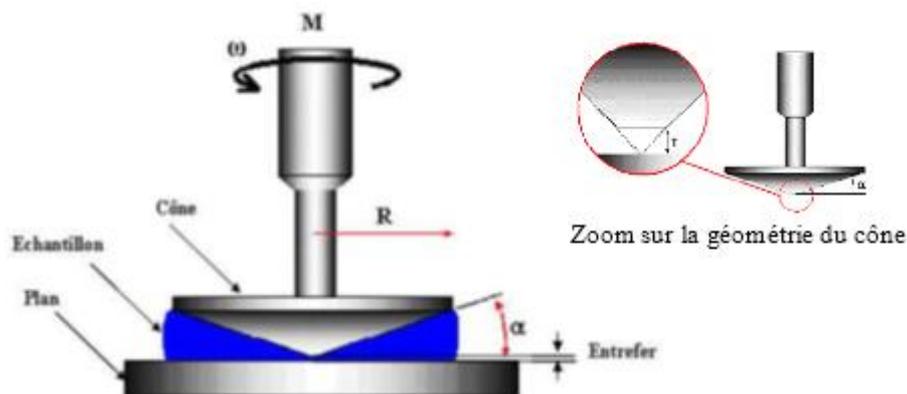


Figure III.10. Schéma de principe de rhéomètre dynamique à cône [183].

La fiabilité des mesures rhéologiques est conditionnée par la maîtrise des paramètres expérimentaux. Les phénomènes d'évaporation et les glissements aux parois constituent des sources d'erreur significatives qui peuvent altérer la qualité des données obtenues.

- **Problème d'évaporation** : L'évaporation du solvant est un phénomène fréquent lors de l'étude rhéologique de suspensions, notamment lorsqu'une surface libre est exposée à l'atmosphère [183].
- **Glissement aux parois** : Le glissement pariétal est un phénomène répandu en rhéologie qui se manifeste par un cisaillement préférentiel des couches fluides adjacentes aux parois de la géométrie d'écoulement [184].

III.2.3.4.2. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre Bohlin CVO de Malvern Company (UK) (figure III.11). Une géométrie cône-plaque (40 mm de diamètre, 4° d'angle) est sélectionnée ; l'un intervalle de mesure de taux de cisaillement allant de 0,1 s⁻¹ à 100 s⁻¹ à T= 25 °C.



Figure III. 11. Rhéomètre Dynamic Bohlin CVO-100-901 de Malvern.

III.3. Méthodes

III.3.1. Préparation de l'émulsion

La fabrication d'une MLE se fait en trois étapes. Dans un premier temps, une phase organique est préparée en dissolvant un tensioactif (Span80) et un extractant (TDA) dans un diluant approprié sous agitation douce à l'aide d'un agitateur magnétique. Parallèlement, une phase aqueuse interne, de caractère acide de concentration 1M, est mise en œuvre. Ces deux phases sont ensuite homogénéisées à haute vitesse à l'aide d'un homogénéiseur, afin de former

une émulsion primaire de type huile dans eau (E/H) d'un aspect blanc opaque. En dispersant l'émulsion primaire dans une phase aqueuse continue, on obtient une émulsion double (E/H/E). La formulation de MLE est destinée pour l'extraction de l'acide orange 7 ajouté dans la phase externe à une concentration de 10 mg/l après avoir étudié sa stabilité.

III.3.2. Taux de rupture de l'émulsion

Une stabilité optimale de l'émulsion est indispensable pour maximiser l'extraction de l'AO7. Toute rupture de l'émulsion diminue la surface d'échange entre les phases, réduisant ainsi le transfert de masse [185]. La stabilité de l'émulsion a été évaluée par suivi pH-métrique d'un traceur $[H^+]$ introduit dans la phase aqueuse interne à une concentration connue. La méthode de traceur repose sur le suivi de la diffusion des ions $[H^+]$ à travers l'interface de l'émulsion. Une variation du pH de la phase externe, témoignant d'une fuite des ions H^+ , indique la rupture de l'émulsion. Le schéma III.12 illustre le dispositif expérimental mis en place pour nos tests de stabilité. Le taux de rupture (ϵ_r) est calculé en déterminant le pourcentage du volume de la phase interne qui a fuité vers la phase externe (relation III.4).

$$\epsilon_r(\%) = \frac{V_s}{V_{int}} \times 100 \quad (III.4)$$

V_{int} : Volume initial (phase interne).

V_s : Volume de phase interne (expulsé).

Le volume V_s est calculé par un bilan-matière grâce à la mesure du pH de la phase externe, avant et après le contact [186]

On a :

$$V_s = V_{ext} \times \frac{(10^{-pH_0} - 10^{-pH})}{(10^{-pH} - [H^+])} \quad (III.5)$$

Où:

V_{ext} : Volume initial (phase externe).

pH_0 : pH initial (phase externe).

pH : pH de la phase externe après le contact.

$[H^+]$: Concentration initiale des (H^+) dans la phase interne.



Figure III.12. Montage expérimental pour l'étude de la stabilité du MLE.

III.3.3. Rendement d'extraction

On mesure un volume de l'émulsion huile dans eau (H/E) préparée est introduit dans un grand bécher de 400 mL contenant une solution aqueuse externe de l'AO7. Ce mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique de type Junke & Kunkel RW20. Des prélèvements réguliers de la solution de phase aqueuse externe sont effectués à intervalle de temps fixe. Un spectrophotomètre UV-Visible (type *JENWAY 6405*) est utilisé pour déterminer la concentration du polluant en mesurant l'absorbance à 485 nm [187, 188]. L'équation III.6 permet de déterminer l'efficacité d'extraction.

$$\text{Efficacité d'extraction}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

Où:

C_0 : Concentration initiale du colorant dans la phase externe (mg/L).

C : Concentration du colorant dans la phase aqueuse externe à un moment donné (mg/L).

III.4. Mécanisme d'extraction de l'Acide Orange 7 par membrane liquide émulsionnée

Le mécanisme de transport pour l'extraction du colorant AO7 se produit par le transporteur (transport facilité) implique plusieurs étapes successives telles que la complexation, la diffusion

et la séparation (figure III.11). Le transporteur TDA aide les molécules de l'AO7 à traverser la membrane pour passer d'une phase à l'autre [189].

Pendant le processus d'extraction, le colorant AO7 traverse d'abord la phase membranaire, puis réagit avec le réactif de phase interne présent sous forme de fines gouttelettes de phase interne. Le réactif de phase interne transforme le soluté perméable à l'huile en soluté imperméable à l'huile, le soluté est ainsi piégé dans la phase interne. La réaction réversible se produit entre la molécule d'extractant et la molécule de soluté à l'interface externe.

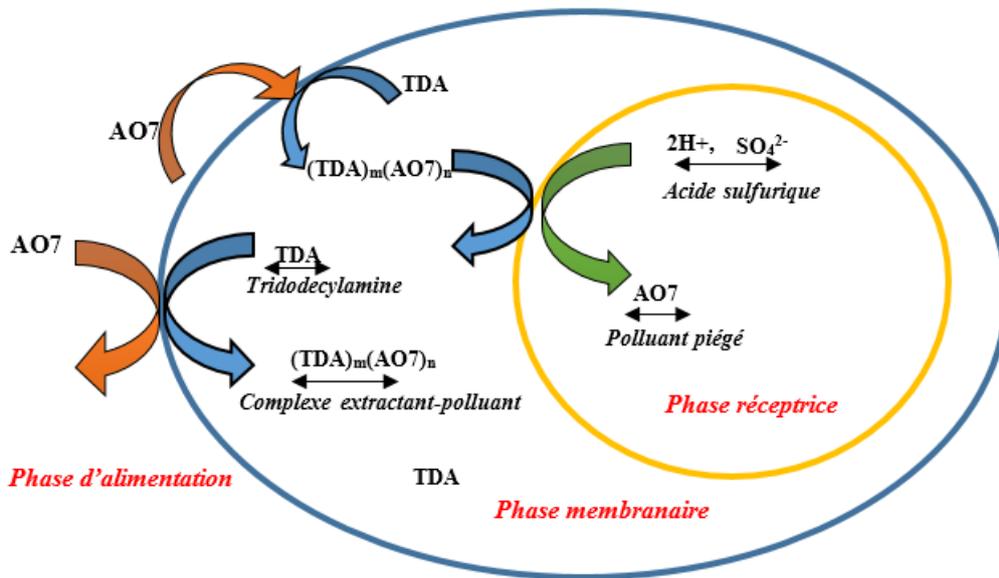
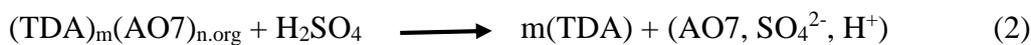
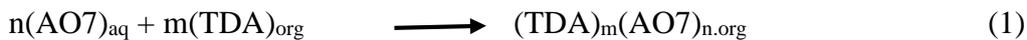


Figure III.13. Représentation de mécanisme de transport de l'AO7 avec TDA.

Les équations (1) et (2) décrivent le mécanisme d'extraction et de stripping du colorant AO7.



n moles de soluté (AO7) réagissent avec les m moles de molécule d'extractant (TDA) au niveau de l'interface externe pour formation du complexe soluté-transporteur $((\text{TDA})_m(\text{AO7})_{n,\text{org}})$. Ensuite, ce complexe formé diffuse d'abord à travers la phase membranaire, une fois à l'interface interne le soluté réagit avec l'agent interne selon une réaction de stripping, conduisant à la formation d'un sel et à la régénération du transporteur [190].

CHAPITRE IV- Résultats et discussion

Ce chapitre présente une étude approfondie de l'extraction de l'Acide Orange 7 (AO7) – un colorant azoïque toxique largement utilisé dans l'industrie textile – au moyen de membranes liquides émulsionnées (MLE). La méthodologie adoptée repose sur une approche systématique en trois étapes claires, permettant d'évaluer à la fois la stabilité des émulsions, leurs propriétés physico-chimiques et leur efficacité en tant que procédé d'extraction. Dans la première partie, nous avons évalué l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la stabilité des membranes liquides émulsionnées, en utilisant une méthode de traceur pour suivre leur intégrité. La deuxième partie se concentre sur l'analyse approfondie des propriétés des MLE, essentielle pour comprendre leur comportement en conditions réelles d'extraction. Les investigations incluent la distribution granulométrique (par diffraction laser), révélant la taille moyenne des gouttelettes et leur homogénéité. Ainsi que le comportement rhéologique (mesures de viscosité et élasticité), crucial pour évaluer la résistance mécanique des émulsions sous contrainte. Ces analyses permettent de relier la microstructure des MLE à leurs performances en extraction. Enfin, la troisième partie quantifie l'efficacité de la membrane liquide émulsionnée stabilisées pour l'élimination de l'Acide Orange 7 des effluents aqueux.

Partie 1 : Evaluation de la stabilité de l'émulsion

On a mis l'accent sur la technologie de la membrane liquide émulsionnée (MLE) dans le chapitre II, en tant qu'alternative efficace pour séparer les polluants. Avant de mettre en œuvre cette technique d'extraction, il est primordial d'évaluer la stabilité de l'émulsion afin de garantir une performance optimale. Dans cette section, nous nous intéressons à la stabilité physico-chimique de notre émulsion eau-huile-eau (E/H/E). Cette formulation est composée de Span80, comme émulsifiant, de TDA en tant qu'agent extractant et d'un diluant, ainsi que d'une phase interne acide. Cette émulsion est ensuite dispersée dans une phase aqueuse (externe). En utilisant la méthode du traceur, différents paramètres ont été testés (tels que la concentration du Span80, du TDA et de la phase interne, la vitesse d'agitation et d'émulsification, le rapport volumique O/A et $V_{émul}/V_{ext}$, le temps d'émulsification et enfin, le type de diluant).

IV.1.1. Influence de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion

Le tensioactif, en se plaçant à l'interface entre l'huile et l'eau, stabilise l'émulsion en diminuant la tension interfaciale. Des expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration de Span80 de 7 à 11% afin d'évaluer son impact sur la stabilité de l'émulsion. Un temps de contact a été maintenu à 15 min pour chaque formule. Les résultats sont présentés dans la figure (IV.1).

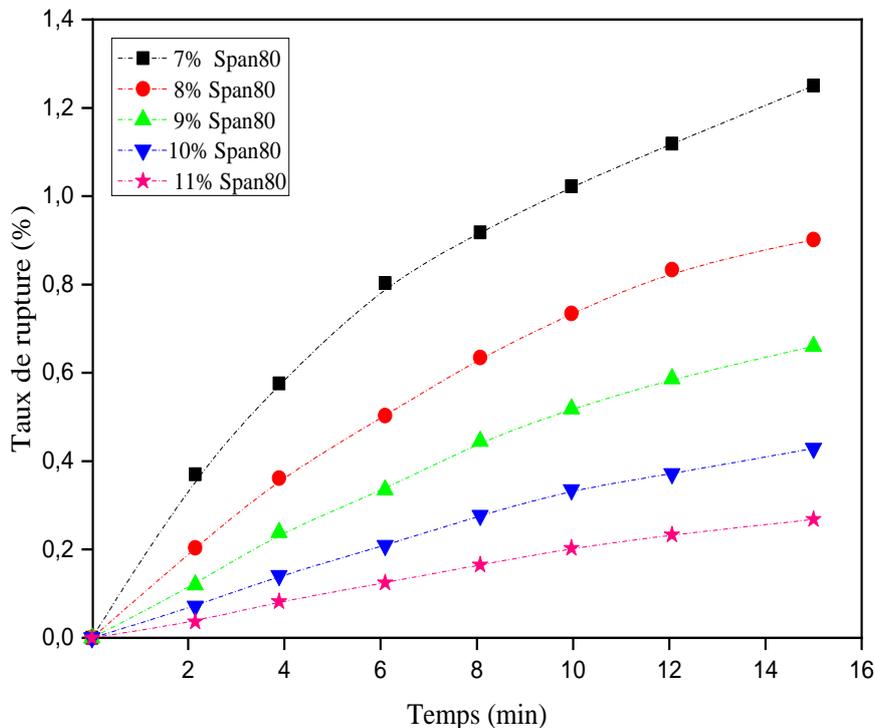


Figure IV.1. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes concentrations du tensioactif.

Les résultats obtenus révèlent une corrélation positive entre la stabilité de l'émulsion et la concentration en Span80. En effet, plus la concentration augmente, plus la stabilité de l'émulsion augmente. Cependant, pour les faibles concentrations, une dés-émulsification est observée, due à une couverture insuffisante de l'interface par le tensioactif. Aussi, on remarque que l'augmentation de la concentration en surfactant (7% à 11%) ne fait que stabiliser l'émulsion, à cause de l'augmentation de la viscosité [191]. Il existe une concentration optimale en tensioactif pour assurer la stabilité de l'émulsion. En dessous de cette valeur, la couverture de l'interface est insuffisante et l'émulsion est instable. Au-delà de cette valeur, la formation des agrégats et l'augmentation de la viscosité peuvent dégrader les performances de l'émulsion en termes de stabilité et de cinétique d'extraction [41-43]. Pour cela, nous avons choisi une concentration de tensioactif égale à 10% (m/m).

IV.1.2. Influence de la concentration d'extractant (TDA) sur la stabilité de l'émulsion

Les expériences ont été menées en faisant varier uniquement la concentration de l'extractant de 0,5 à 3 %, avec la concentration de tensioactif égale à 10% (m/m). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (IV.2).

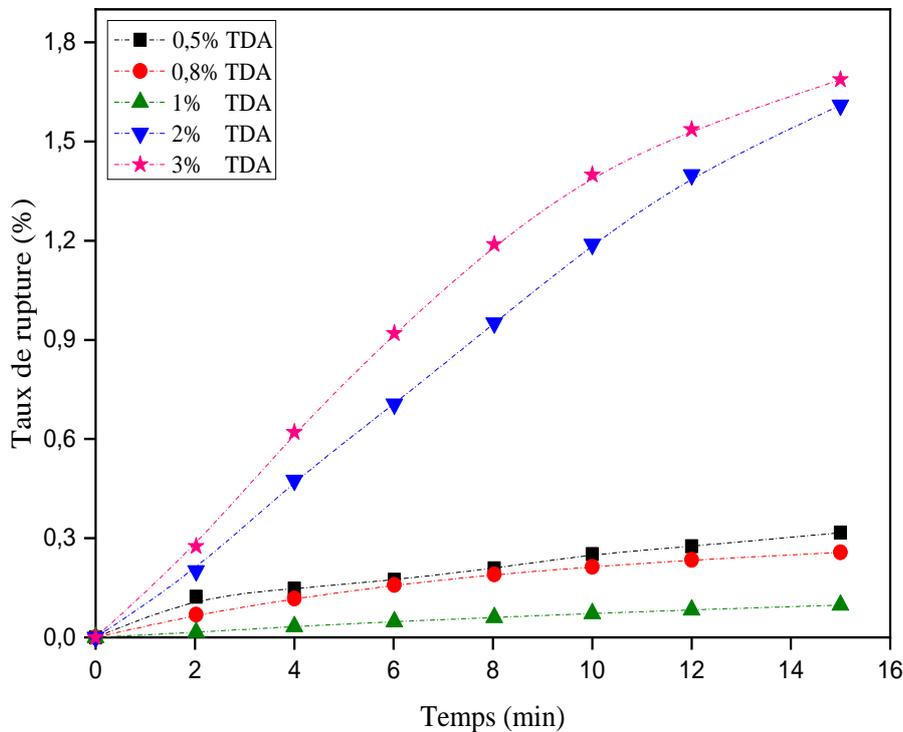


Figure IV.2. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes concentrations du TDA.

Les données expérimentales indiquent que la stabilité de l'émulsion présente un maximum pour une concentration en extractant égale à 1%. Une augmentation ou une diminution de cette concentration conduit à une dégradation de la stabilité de l'émulsion, suggérant l'existence d'un effet de compétition entre les molécules extractant et les molécules de tensioactif à l'interface [192]. Aussi, l'accroissement de la concentration de l'extractant induit une augmentation dans la tension interfaciale, favorisant ainsi l'augmentation des globules de l'émulsion [193]. Selon Gu et al., un extractant idéal doit présenter une solubilité sélective : il doit être soluble dans la membrane, mais insoluble dans les deux phases aqueuses, ainsi que le complexe formé avec le soluté à extraire [194]. Une précipitation supplémentaire à l'intérieur de la membrane ou aux interfaces doit également être évitée [195]. La rupture de l'émulsion peut se produire à une concentration élevée de l'extractant, car le transporteur et son complexe avec le soluté à extraire présentent des caractéristiques interfaciales qui provoquent une perte de solution aqueuse interne [196]. L'augmentation de la concentration en extractant au-delà d'une certaine valeur seuil induit une augmentation significative de la viscosité de la membrane, ce qui induit une diminution de flux d'extraction [197-199]. Une concentration en extractant de 1% a été choisie comme étant le meilleur compromis pour assurer une bonne stabilité et une efficacité d'extraction.

IV.1.3. Influence de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion

Pour savoir l'effet de la concentration de la phase interne (H_2SO_4) sur la stabilité de l'émulsion, des tests ont été réalisés en variant la concentration de H_2SO_4 de 0.2 à 2 N. Et la concentration en TDA est de 1 % (en masse). Les résultats sont illustrés dans la figure IV.3.

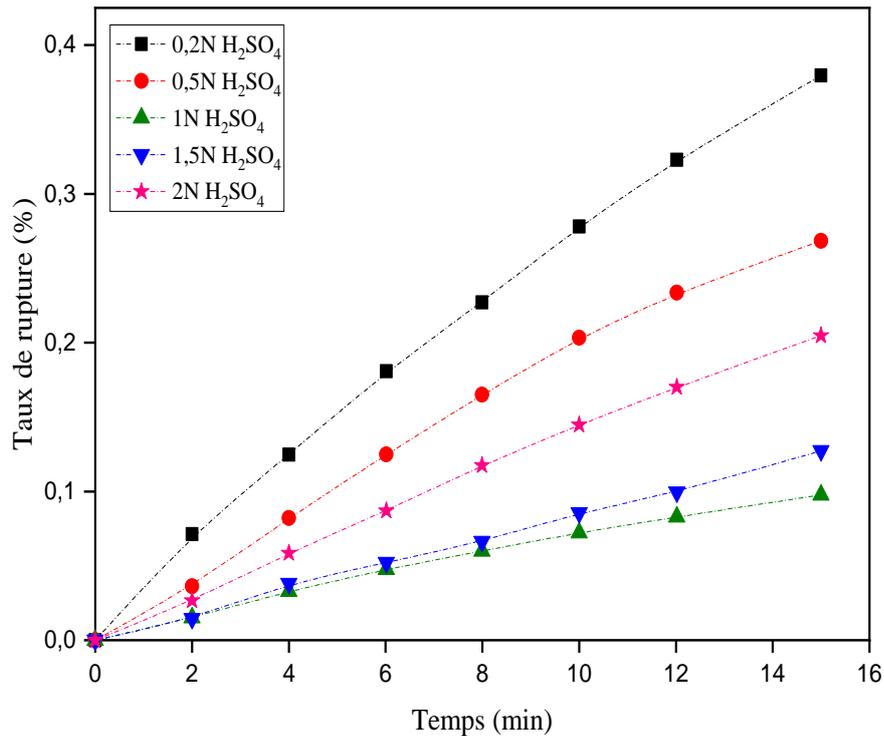


Figure IV.3. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes concentrations de la phase interne [H₂SO₄].

Les données illustrées dans la figure montrent que l'augmentation de la concentration de la phase interne au-delà d'un seuil de 1N induit une perte de stabilité de l'émulsion. Ce résultat est conforme à une étude précédente rapportée par Sabry et *al.* dans laquelle l'augmentation de la concentration de H₂SO₄ au-delà de 1N induit au gonflement de globules par osmose et, par conséquent, une déstabilisation de l'émulsion [200]. Un faible écart de pH entre les phases interne et externe est crucial pour maintenir la stabilité [201]. Comme l'ont souligné Goyal et *al.* un écart de pH trop important entre les deux phases induit un déséquilibre osmotique, entraînant un flux d'eau vers la phase interne et la déstabilisation de l'émulsion. Ce phénomène a pour conséquence de réduire l'efficacité de l'extraction [202]. Une concentration d'acide H₂SO₄, en phase interne, de 1N a été choisie.

IV.1.4. Influence de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion

La vitesse d'agitation a un impact direct sur le transfert de masse du composant dissous dans la solution. Aussi, elle est considérée comme l'un des éléments les plus importants de stabilité et d'efficacité de la membrane [203]. Les conditions opératoires sont les mêmes, à l'exception de la vitesse d'agitation qui a été variée de 100 à 300 tr/min. Les résultats sont présentés dans la figure IV.4.

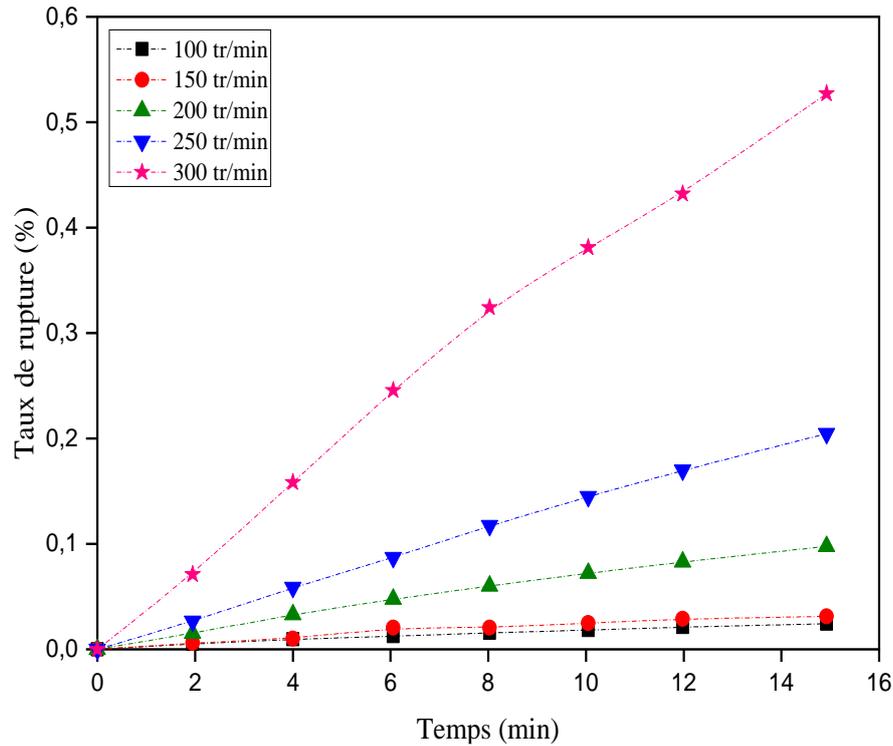


Figure IV.4. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.

La figure montre clairement que la vitesse d'agitation a un impact significatif sur la stabilité de l'émulsion. Pour des faibles vitesses (100 et 150 tr/min), la rupture de l'émulsion est limitée. En revanche, aux vitesses supérieures à 200 tr/min, on observe une augmentation significative du taux de rupture. L'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une augmentation du cisaillement, ce qui favorise la formation des petites gouttelettes. Cette augmentation de l'aire interfaciale entre les phases accélère les transferts de matière, améliorant ainsi l'efficacité de l'extraction [204]. En outre, les contraintes engendrées par une vitesse d'agitation excessive peuvent induire un phénomène de coalescence des globules de l'émulsion, conduisant à sa déstabilisation [205]. La sélection d'une vitesse d'agitation appropriée, telle que 200 tr/min, permet de minimiser les phénomènes de rupture et d'assurer la stabilité de l'émulsion.

IV.1.5. Influence de la vitesse d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion

La vitesse d'émulsification est un paramètre critique influençant directement la stabilité de l'émulsion. Afin d'étudier cet effet, nous avons fait varier la vitesse d'émulsification entre 15000 et 25000 tr/min. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.5.

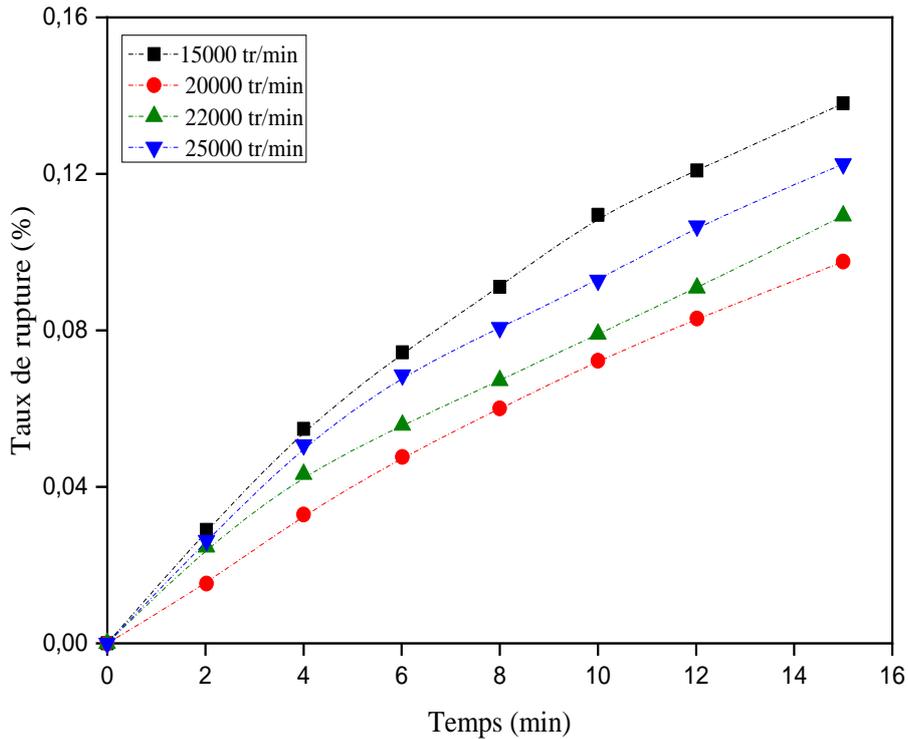


Figure IV.5. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différentes vitesses d'émulsification.

L'analyse des données dans la figure IV.5 révèle que l'augmentation de la vitesse d'émulsification jusqu'à 20000 tr/min a pour effet de réduire significativement la rupture de l'émulsion. Pour les vitesses (> 20000 tr/min), une légère rupture est remarquée. Une bonne dispersion donne une bonne émulsification, car la phase interne se rompt dans la phase membranaire. De plus, les gouttes deviennent petites et diminuent la coalescence, créant ainsi une plus grande surface de perméation, ce qui est bénéfique pour une meilleure stabilité [206]. La distribution non uniforme des tailles de gouttelettes affecte la stabilité de l'émulsion en augmentant la probabilité de collisions et de coalescence. La faible énergie produit de faibles forces perturbatrices, permettant de briser mécaniquement les phases (huile/eau) en gouttes plus petites, inhibant ainsi la capacité d'agitation à disperser l'huile [207]. La perte de stabilité pour des vitesses élevées est peut-être attribuée au phénomène de maturation en Ostwald provoqué par la coalescence, qui entraîne un processus d'huilage, qui produit une rupture de l'émulsion [208]. Cela est confirmé par Suleiman et *al.* [209], qui a expliqué ce phénomène par le fait que les petites gouttes s'agglomèrent rapidement, augmentant leur volume et forçant l'émulsion à se séparer. En conséquence, puisque l'émulsifiant a tendance à se déstabiliser et à se briser facilement, une vitesse élevée de l'homogénéisateur n'est pas nécessaire. Une vitesse de 20000 tr / min est donc choisie.

IV.1.6. Influence du rapport volumique de la membrane sur la phase interne sur la stabilité de l'émulsion

Les conditions opératoires sont les mêmes, excepté le rapport volumique de la membrane sur la phase interne (O/A) qui varie de 1/2 à 2/1. La vitesse d'émulsification est de 20000 tr/min. L'influence de ce rapport sur la stabilité de l'émulsion est illustrée dans la figure IV.6.

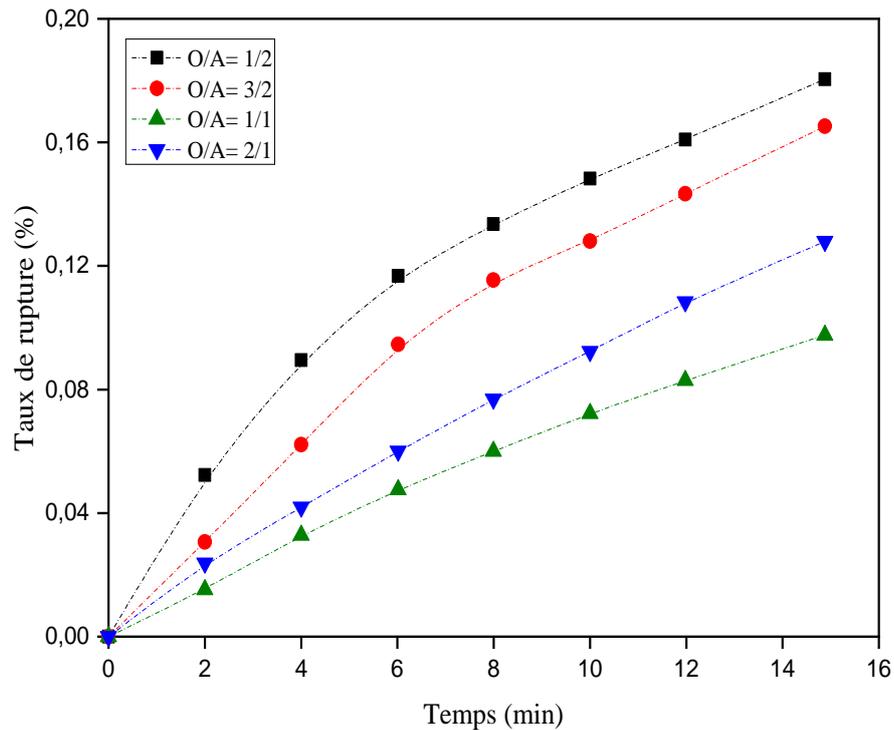


Figure IV.6. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différents rapports volumiques de la membrane sur la phase interne.

La figure ci-dessus montre que la stabilité de l'émulsion s'améliore avec l'augmentation du rapport volumique de la phase organique sur la phase interne. Un faible rapport volumique induit une diminution de l'encapsulation des gouttelettes, entraînant une augmentation de leur taille et une fragilisation de la membrane interfaciale, favorisant ainsi la coalescence. L'ajout d'une quantité suffisante de la phase membranaire permet de former une interface plus robuste, améliorant ainsi la stabilité de l'émulsion. Cependant, un excès de cette phase peut entraîner des phénomènes de coalescence ou de floculation, réduisant ainsi la stabilité [210]. Un rapport volumique élevé crée une émulsion très visqueuse et augmente la résistance au transfert de matière. Par conséquent, il est difficile pour que les gouttelettes d'émulsion se dispersent lorsque le rapport volumique entre la membrane et la phase interne est élevé [211]. Un rapport volumique de 1/1

entre la phase organique et la phase interne a été choisi pour favoriser une dispersion fine et uniforme des gouttelettes, pour l'obtention d'une émulsion stable.

IV.1.7. Influence du rapport de traitement sur la stabilité de l'émulsion

Les paramètres opératoires pris sont identiques à ceux utilisés précédemment, avec un rapport O/A égal à 1. On fait varier uniquement le rapport de traitement ($V_{émul}/V_{ext}$) entre 1/5 et 1/20. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.7.

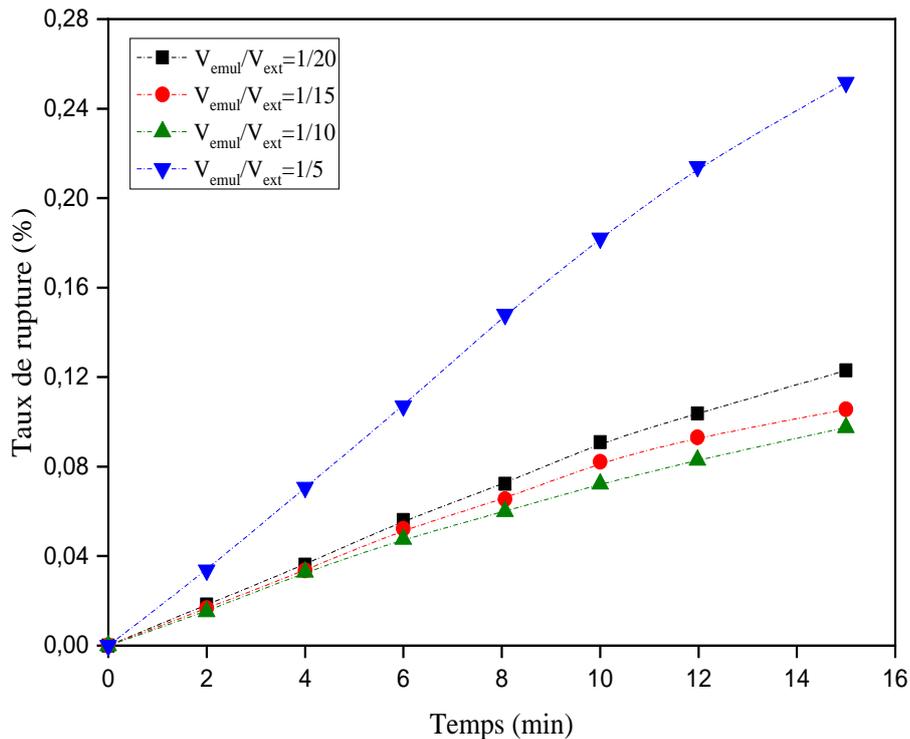


Figure IV.7. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différents rapports de traitement (volume de l'émulsion sur le volume de la phase externe).

Les résultats indiquent qu'avec le rapport ($V_{émul}/V_{ext}$) de 1/10 la stabilité est meilleure. Cela est dû au faible volume d'émulsion, qui permet au système de se disperser correctement, ce qui donne une émulsion plus petite et stable. Cela indique qu'une taille d'émulsion plus petite augmente le transfert de masse en raison d'une zone interfaciale plus grande. L'augmentation des rapports de traitement (1/15 et 1/20) induit une croissance de la taille des gouttelettes et une accélération de rupture de la membrane. Cette dégradation de la stabilité est attribuée à une augmentation de la pression osmotique, entraînant la rupture des globules [202]. Selon Hasan et *al.*, un excès de phase externe peut limiter les interactions à l'interface, réduisant ainsi l'efficacité de la membrane [212]. Plus le rapport de traitement augmente, plus la taille des gouttelettes de l'émulsion s'accroît. Cette augmentation est directement liée à la réduction du volume de la phase interne par rapport à la

phase externe. Datta et al. [213] ont révélé qu'en termes de taille d'émulsion, un rapport de traitement élevé n'est pas préférable, car il fournit une plus grande taille avec une plus petite surface de contact. Les interactions entre les globules sont améliorées pour un volume d'émulsion plus élevé et conduiraient à une coalescence, donc à une rupture de la membrane [214]. Le rapport de traitement choisi est de 1/10.

IV.1.8. Influence de temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion

Afin d'évaluer l'impact du temps d'émulsification sur la stabilité des émulsions, des expériences ont été réalisées en faisant varier ce paramètre entre 3 et 10 min, tout en maintenant les autres conditions constantes. Les résultats sont présentés dans la figure IV.8.

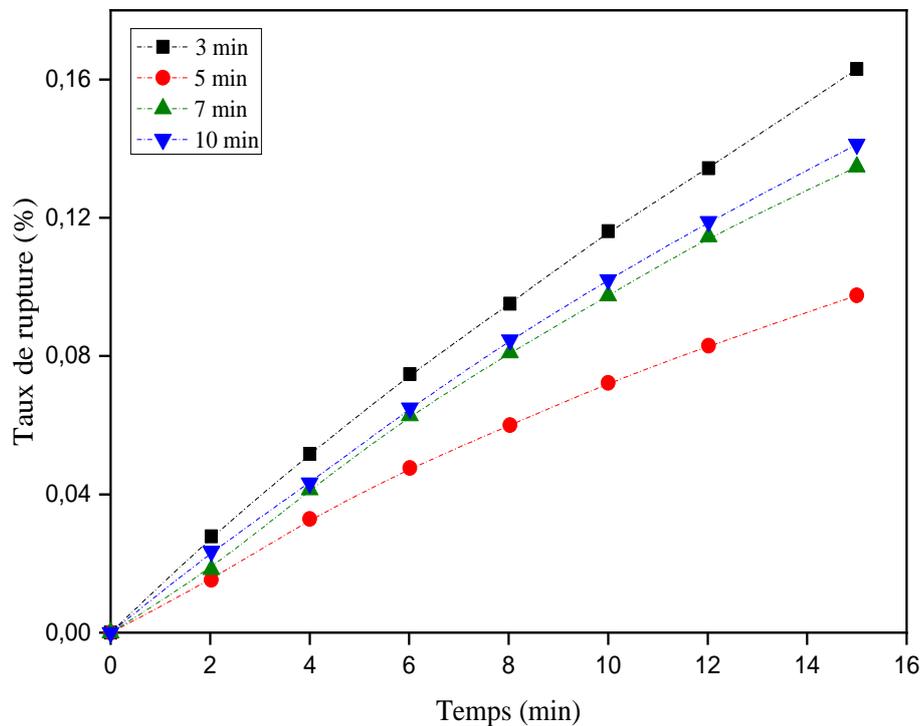


Figure IV.8. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différents temps d'émulsification.

Les résultats montrent que 5 min est le temps d'émulsification optimal pour minimiser la polydispersité de la taille des gouttelettes et ainsi augmenter la stabilité de l'émulsion. Un temps d'émulsification inférieur à 5 min conduit à la formation de grosses gouttelettes, favorisant ainsi leur coalescence et déstabilisant l'émulsion. A l'inverse, un temps supérieur à 5 minutes entraîne une augmentation du taux de rupture. Cela se produit en raison de l'apparition d'un cisaillement interne élevé, conduisant ainsi à une quantité massive de globules d'émulsion par unité de volume, en retour, cela facilite sa diffusion dans la phase aqueuse d'alimentation [100]. D'où le temps d'émulsification optimal de **5 min.** a été retenu pour cette étude.

IV.1.9. Influence de type de diluant sur la stabilité de l'émulsion

Le choix du diluant, composant essentiel de la phase organique dans le procédé MLE, influence significativement la stabilité de l'émulsion. Afin d'étudier cet effet, nous avons utilisé une gamme de diluants (hexane, heptane, octane, kérosène, cyclohexane, cyclooctane et white spirit) tout en maintenant les autres paramètres opératoires constants. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.9.

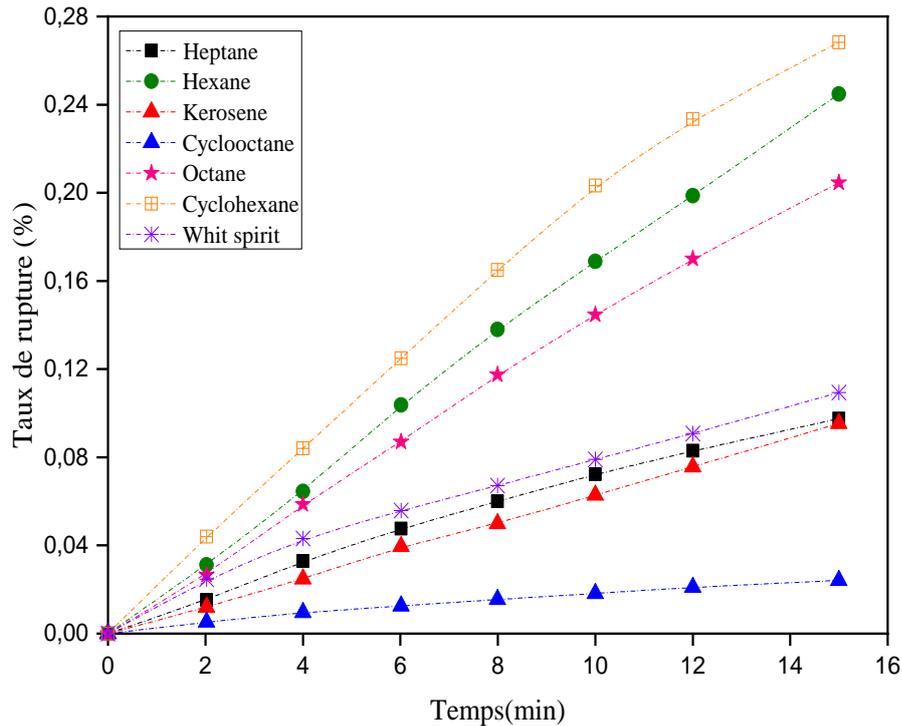


Figure IV.9. Variation du taux de rupture en fonction du temps à différents types de diluants.

Les résultats présentés en figures IV.9 montrent que le cyclooctane, le kérosène, l'heptane et le white spirit favorisent une meilleure stabilité des émulsions comparé à l'octane, l'hexane et le cyclohexane qui induisent un taux de rupture plus élevé. Cela est dû à la viscosité élevée du cyclooctane [215, 216]. Une viscosité plus élevée du diluant peut généralement améliorer la stabilité de l'émulsion, mais elle peut également limiter le transport de masse en raison d'une résistance à la diffusivité plus élevée [217]. Les résultats suggèrent que les propriétés intrinsèques des diluants, telles que la viscosité et la densité, jouent un rôle crucial dans la stabilité de l'émulsion. Le cyclooctane, en particulier, semble conférer une stabilité supérieure en raison de ses caractéristiques physicochimiques [218]. Les solvants au kérosène aident également à réduire les tensions interphases avec des solutions d'alimentation. C'est la propriété essentielle des solvants

organiques utilisés dans l'MLE, en plus d'avoir une faible volatilité et d'être insolubles dans les solutions aqueuses. Bien que des diluants aromatiques aient été testés, la nature non polaire et la stabilité intrinsèque des diluants aliphatiques en font des candidats idéaux pour la formulation de l'émulsion [219-221]. On a choisi le cyclooctane comme diluant pour avoir une meilleure stabilité.

IV.1.10. Conclusion

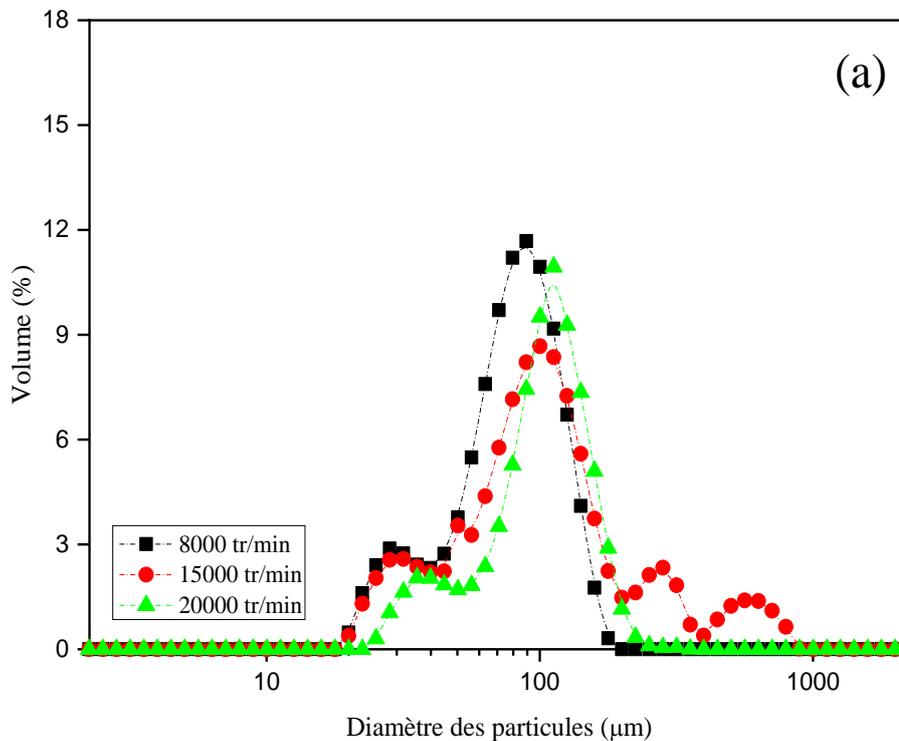
Afin d'assurer une extraction efficace du colorant AO7 par MLE, nous avons déterminé les conditions expérimentales optimales garantissant une stabilité maximale de l'émulsion. Ces conditions sont (10% de Span80, 1% de TDA, 200tr/min d'agitation, 20000 tr/min d'émulsification, une phase interne de 1N de H₂SO₄, O/A=1/1, Vémul/Vext=1/10, 5 min d'émulsification et le cyclooctane comme diluant).

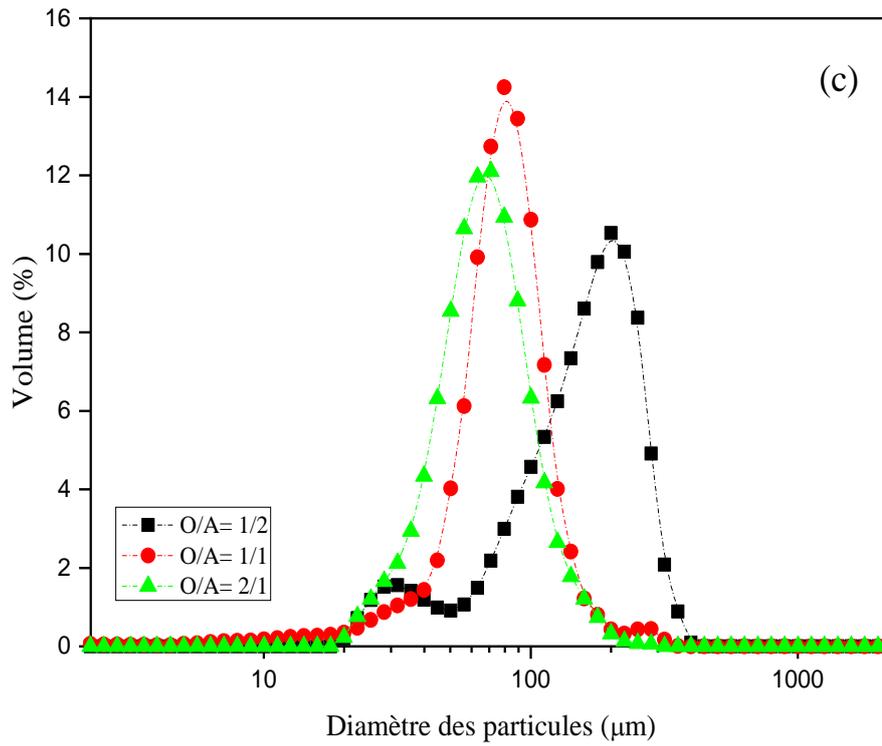
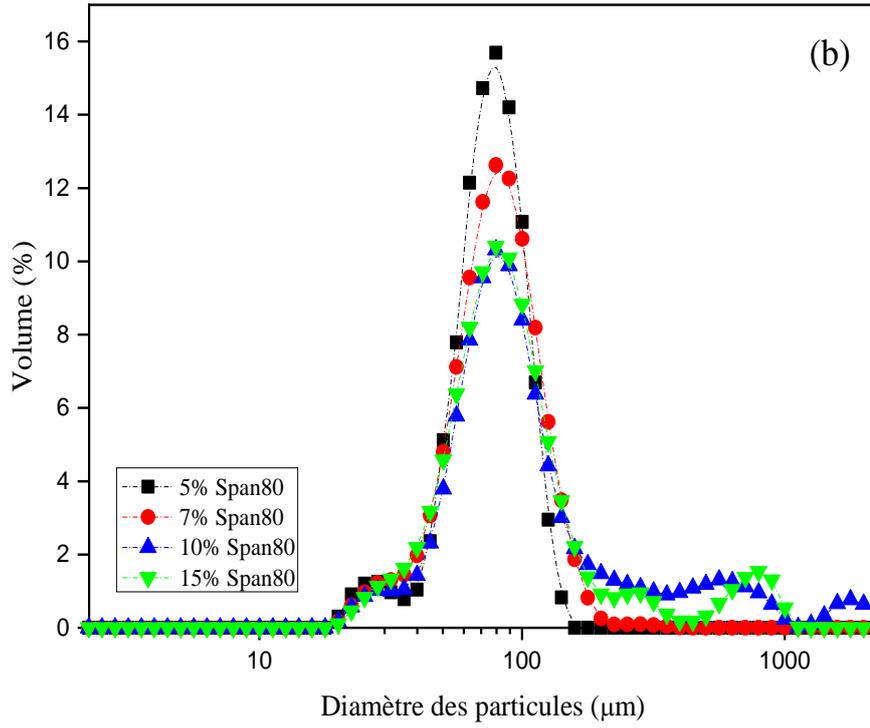
Partie 2 : Caractérisation granulométrique et rhéologique de l'émulsion

La stabilité d'une émulsion est un équilibre complexe influencé par les conditions de formulation et les paramètres opératoires, ce qui a un impact direct sur ses propriétés rhéologiques (viscosité, fluidité) et sur la distribution granulométrique de ces gouttelettes. Notre étude s'est focalisée sur l'optimisation des paramètres clés influençant la stabilité, tels que la concentration en surfactant, la vitesse et le temps d'émulsification, le rapport volumique O/A et le choix de diluant. Dans cette deuxième partie de travail expérimental, la membrane est caractérisée par analyse granulométrique et rhéologique. Lors de la formulation des émulsions, les résultats recherchés résultent d'un compromis entre stabilité et propriétés d'application appropriées [222-224].

IV.2.1. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des gouttelettes, déterminée par granulomètre laser (Mastersizer 2000), est un indicateur important de la stabilité de l'émulsion. L'étude des effets de la vitesse d'émulsification, de la concentration du Span80, du rapport volumique O/A, de la nature de diluant et du temps d'émulsification a été entreprise. Les résultats sont regroupés dans la figure IV.10, montrant l'évolution de la taille des gouttelettes en fonction des différents paramètres.





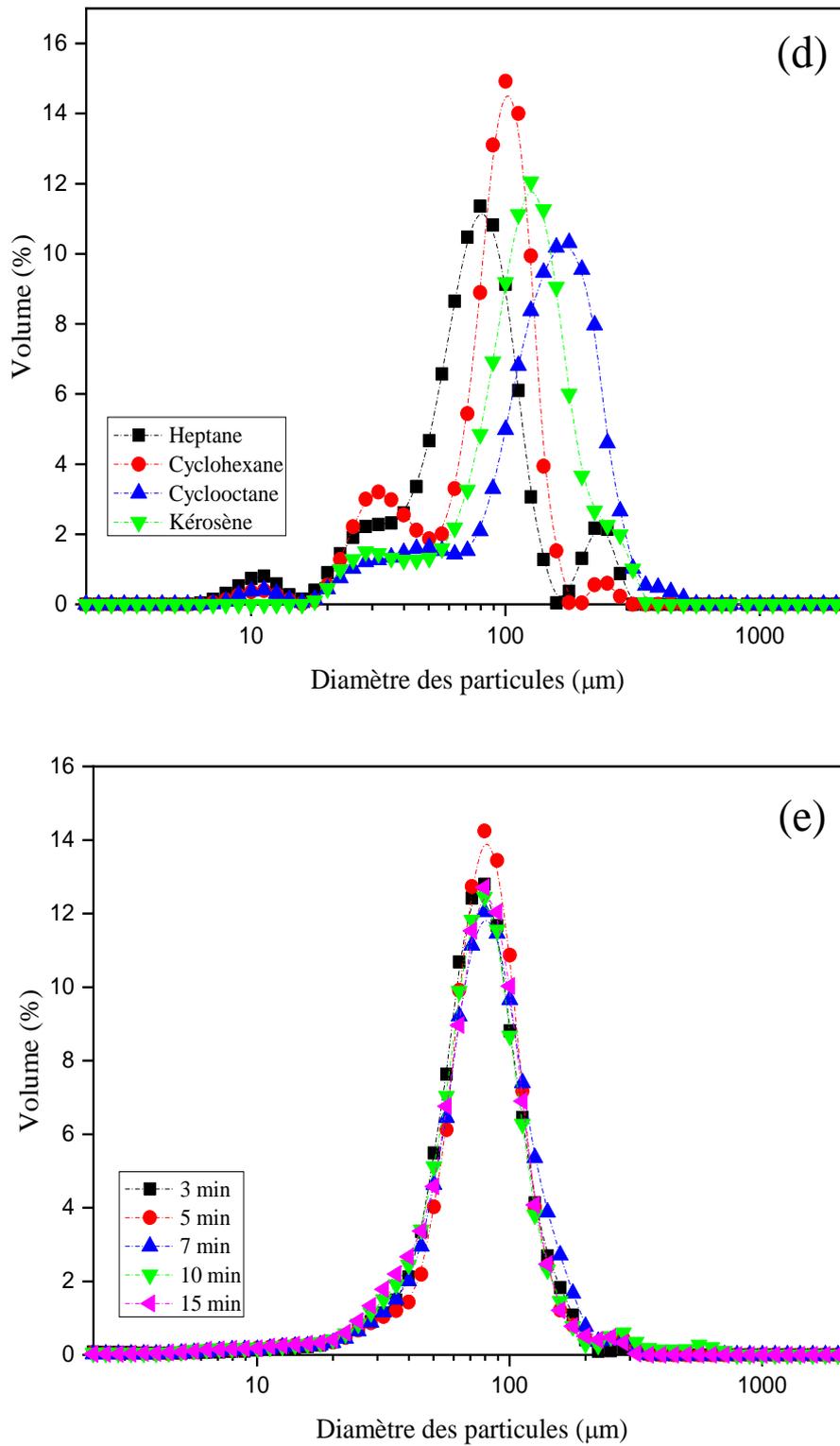


Figure IV.10. Evolution de la distribution granulométrique de la membrane liquide émulsionnée : (a) Effet de la vitesse d'émulsification, (b) Effet de la concentration du tensioactif, (c) Effet du rapport O/A, (d) Effet du type de diluant, (e) Effet du temps d'émulsification.

La figure IV.10 montre l'évolution de la taille des gouttelettes en fonction des différents paramètres.

La figure IV.10.a illustre l'évolution de la distribution granulométrique de l'émulsion en fonction de l'augmentation de la vitesse d'émulsification. Elle indique que la majorité des gouttelettes a un diamètre compris entre 10 et 110 μm . De plus, on remarque une distribution plus étroite pour l'émulsion élaborée à 20000 tr/min qu'à celle élaborée à 8000 tr/min avec une population de diamètre inférieure. Cependant, pour une vitesse d'émulsification égale à 15000 tr/min, la distribution est plus large avec deux populations de diamètres supérieurs, mais avec une proportion volumique inférieure aux gouttelettes de taille voisine de 100 μm .

La figure IV.10.b présente la distribution granulométrique de l'émulsion en fonction de la concentration du Span80. Cette figure montre que la population majoritaire de gouttelettes a un diamètre compris entre 10 et 110 micromètres. A des concentrations de tensioactif élevées, on observe des gouttelettes de taille supérieure, mais avec des proportions en volume très faibles, cela est peut-être dû au phénomène de coalescence.

D'après la figure VI.10.c, la distribution granulométrique de l'émulsion à différents rapports O/A présente une distribution monomodale étroite de diamètre entre 10 et 110 μm pour O/A égal à 1/1 et 2/1. Cependant, pour un rapport O/A égal à 1/2, une population plus large tendant vers les grands diamètres est remarquée avec une petite population de diamètres inférieurs.

En ce qui concerne la répartition des diamètres, pour les divers types de diluants, la figure IV.10.d démontre une distribution volumique large. La distribution en utilisant le cyclooctane et le kérosène est monomodale, avec une population de particules de taille inférieure. En revanche, pour l'heptane et le cyclohexane, les diamètres sont répartis en trois populations, une principale et deux de taille inférieure.

La figure IV.10.e présente l'analyse granulométrique en fonction du temps d'émulsification. Elle montre une distribution monomodale pour tous les temps avec un diamètre de gouttelette compris entre 10 et 110 μm , et avec un volume élevé perçu à un temps de 5 minutes.

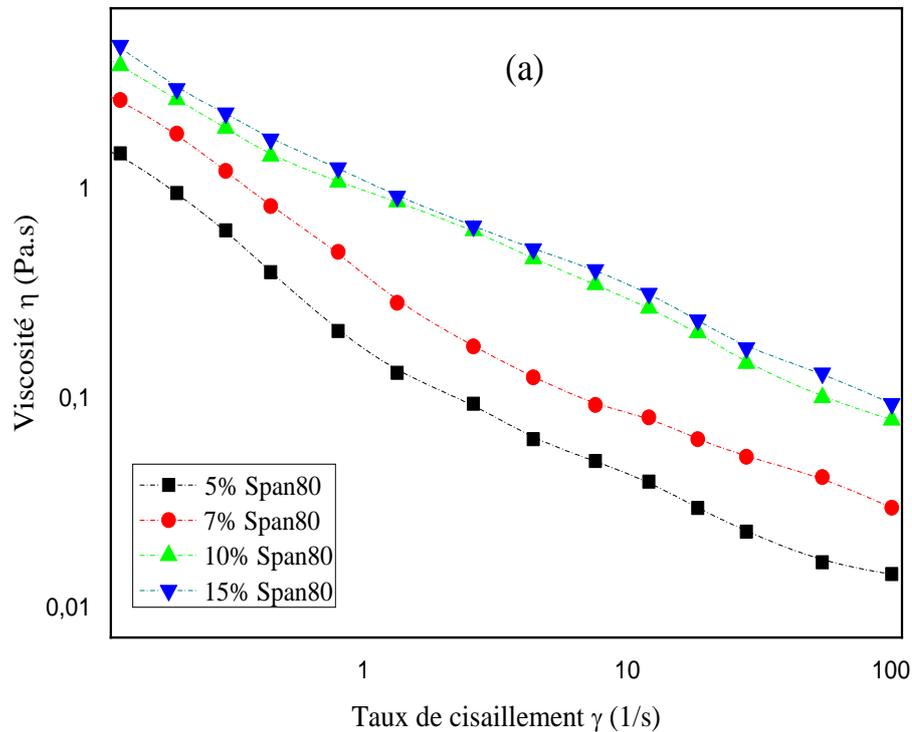
Le tableau IV.1 montre les caractéristiques de l'échantillon préparé avec les conditions optimales choisies dans la première partie.

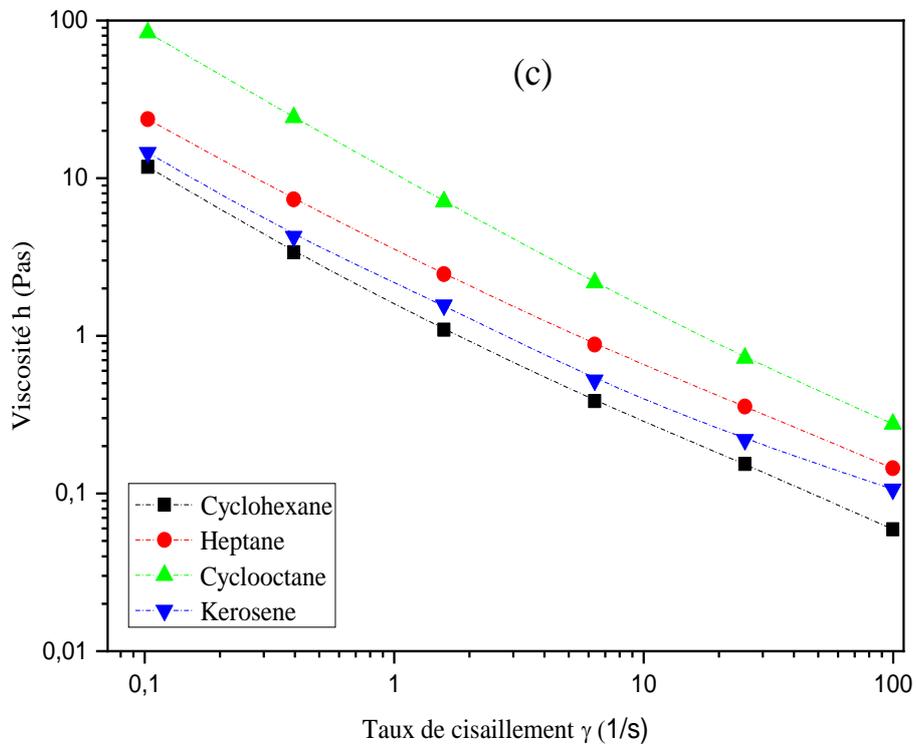
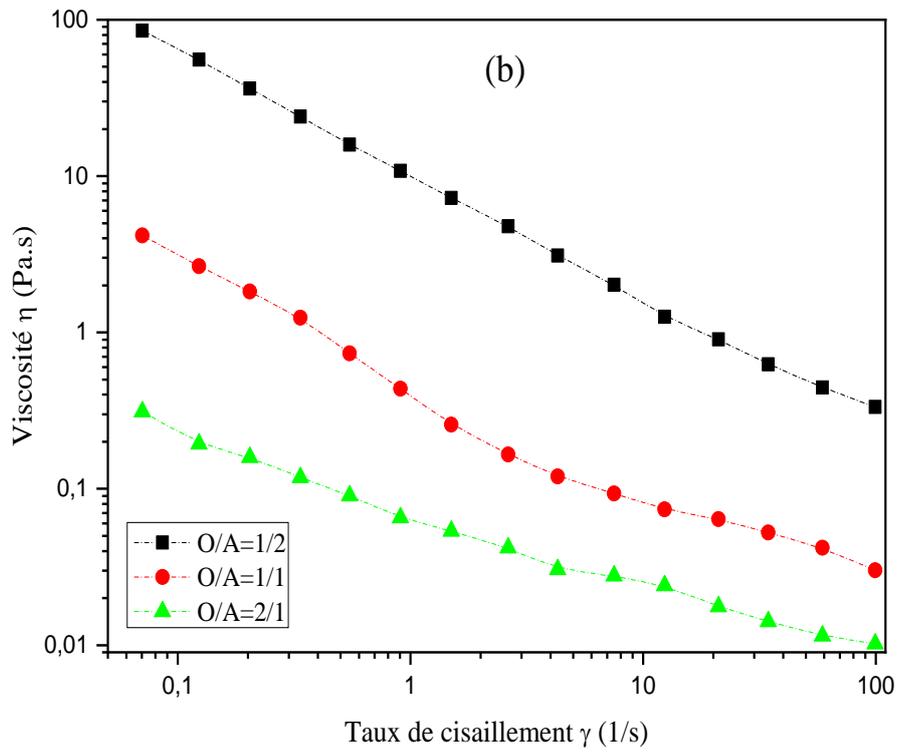
Tableau IV.1. Différents diamètres de l'échantillon préparé avec les conditions optimales.

Echantillon	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	D [4,3]	D[3,2]
Emulsion	35.32	71.21	113.12	75.16	42.87

IV.2.2. Analyse rhéologique

La rhéologie, science qui étudie le comportement des matériaux sous l'action de contraintes, offre un cadre d'analyse privilégié pour les émulsions. En étudiant leur comportement, on peut mieux comprendre leur organisation interne et les mécanismes qui gouvernent leur formation. Une caractérisation rhéologique de notre émulsion a été effectuée pour évaluer l'impact des différents paramètres (concentration de Span80, rapport O/A, nature de diluant, vitesse et temps d'émulsification) sur ses propriétés. Les résultats sont illustrés dans la figure IV.11.





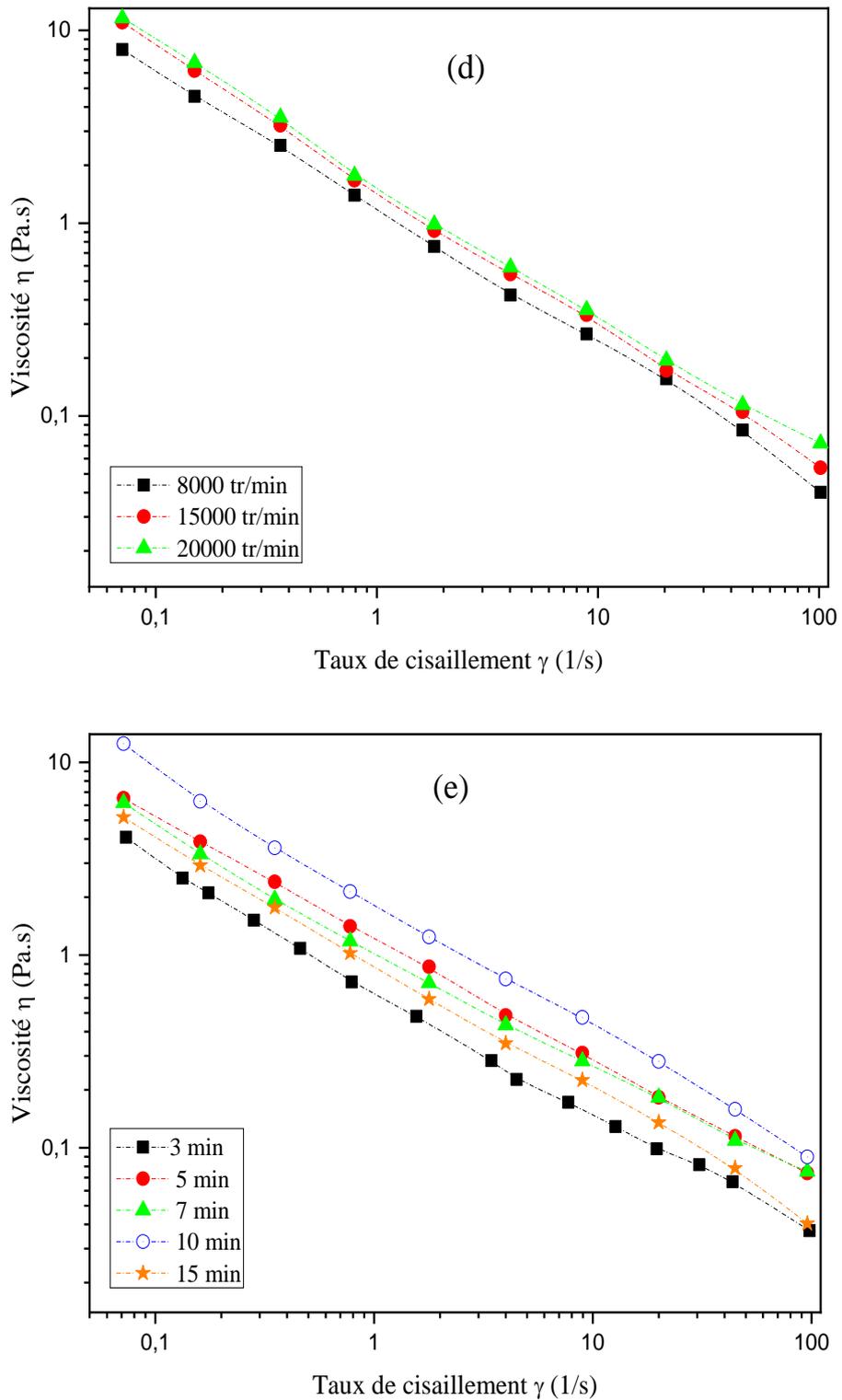


Figure IV.11. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la membrane liquide émulsionnée : (a) Effet de la concentration du tensioactif, (b) Effet du rapport O/A (c) Effet du type de diluant, (d) Effet de la vitesse d'émulsification, (e) Effet du temps d'émulsification.

La figure IV.11.a présente l'évolution de la viscosité à différentes concentrations de Span80 en fonction du taux de cisaillement. Les résultats obtenus montrent une corrélation positive entre la viscosité de l'émulsion et la concentration du Span80, tandis qu'une augmentation du taux de cisaillement entraîne une diminution de la viscosité.

De même, la figure IV.11.b montre que la viscosité de l'émulsion augmente proportionnellement au rapport volumique O/A. Cette augmentation est due à une élévation de la phase organique. En outre, on peut constater une baisse de viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement.

Pour la nature de diluant, la figure IV.11.c révèle que le cyclooctane a la viscosité la plus élevée, avec une tendance baissière avec l'augmentation du taux de cisaillement.

La figure IV.11.d montre que la viscosité diminue avec le cisaillement et tend vers une valeur limite, quelle que soit la vitesse d'émulsification. Ce comportement suggère que les gouttelettes ont atteint leur taille minimale.

La figure IV.11.e présente une allure similaire pour les différents temps d'émulsification, avec une diminution de viscosité en fonction du taux de cisaillement. Cependant, un temps d'émulsification de 10 min semble favoriser la formation d'une structure plus résistante, se traduisant par des viscosités légèrement élevées.

IV.2.3. Conclusion

L'analyse granulométrique de la membrane indique une population quasi monodisperse de gouttelettes majoritairement de 100 μm , et pour l'analyse rhéologique, la membrane présente un comportement non Newtonien où la viscosité diminue à mesure que le taux de cisaillement augmente. Cette caractérisation suggère également que l'émulsion présente un comportement rhéologique de fluidification par cisaillement [225-227].

Partie 3 : Application de la membrane liquide émulsionnée pour extraction de l'Acide Orange7

Les rejets industriels, issus des industries textiles et de l'imprimerie, constituent une menace majeure pour notre environnement. La réduction des colorants azoïques a peu retenu l'attention. Dans cette étude, l'Acide Orange 7 (AO7) est utilisé comme polluant modèle, il s'agit d'un colorant azoïque qui présente une grande toxicité pour l'environnement [228]. La membrane destinée à extraire l'AO7 est composée du Span80 comme agent de surface, de tridodécylamine (TDA) comme agent d'extraction et d'un diluant. Pour démontrer la capacité de traitement de l'eau polluée par le colorant en question en utilisant la membrane liquide émulsionnée, le taux d'extraction a été calculé par l'équation. III.6. Afin d'améliorer l'extraction de l'AO7, différents paramètres sont étudiés, notamment la nature du diluant, la concentration du surfactant et de transporteur, la nature et la concentration de phase interne, le rapport volumique O/A et le rapport de traitement, la vitesse d'agitation, la concentration initiale de l'AO7, la concentration de NaCl dans la phase externe et l'effet des différentes matrices.

IV.3.1. Influence de la nature de diluant sur l'extraction de l'Acide Orange 7

Le choix du diluant organique est un facteur déterminant dans le fonctionnement des MLE, influençant directement le transfert de matière à travers la membrane [229]. Afin de déterminer le diluant organique le mieux adapté à notre système, nous avons comparé les performances de trois diluants : n-heptane, cyclooctane et kérosène. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure IV.12.

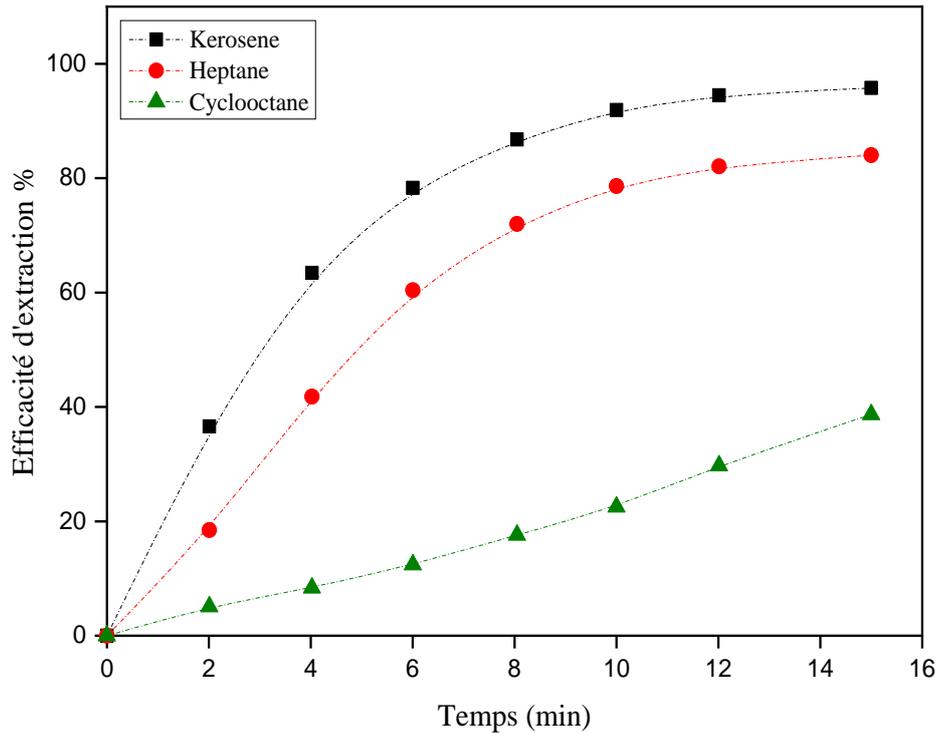


Figure IV.12. Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents types de diluant.

Parmi les diluants testés, le kérosène a démontré la meilleure capacité d'extraction de l'AO7, suivi du n-heptane et du cyclooctane. De plus, l'efficacité d'extraction s'est avérée croissante au cours du temps pour tous les diluants. Cette efficacité élevée est due aux propriétés solvatantes spécifiques du kérosène, liées à sa polarité et à sa viscosité. Cette observation est corroborée par les valeurs de constantes diélectriques [230,231]. Un diluant polaire devrait faciliter le transport de polluant à travers la membrane et aussi devrait être capable de dissoudre suffisamment de transporteur, et par conséquent, l'efficacité de l'extraction augmente [232]. L'utilisation de cyclooctane comme diluant a conduit à une mauvaise extraction. Cette diminution de l'efficacité peut être expliquée par la viscosité plus élevée du cyclooctane visualisé dans la figure IV.11.c, qui entraîne une augmentation de l'épaisseur de la membrane et une diminution de la perméabilité, réduisant ainsi le taux de transfert de matière. C'est en raison de ces résultats que le kérosène a été retenu comme diluant.

IV.3.2. Influence de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'Acide Orange 7

Le rôle de l'agent de surface dans MLE est primordial. Sa concentration influe directement sur la stabilité de l'émulsion, son gonflement et, par conséquent, sur l'efficacité de l'extraction de l'AO7 [218]. Comme le montre la figure III.1, la structure chimique de Span80 révèle la présence

d'un groupe lipophile important, ce qui signifie qu'il est bien adapté à la formation d'émulsions eau dans l'huile [233]. Afin d'évaluer l'impact de la concentration en tensioactif sur le système, nous avons exploré une gamme de concentrations de Span80 allant de 8 à 10% (m/m). Les résultats sont illustrés dans la figure IV.13.

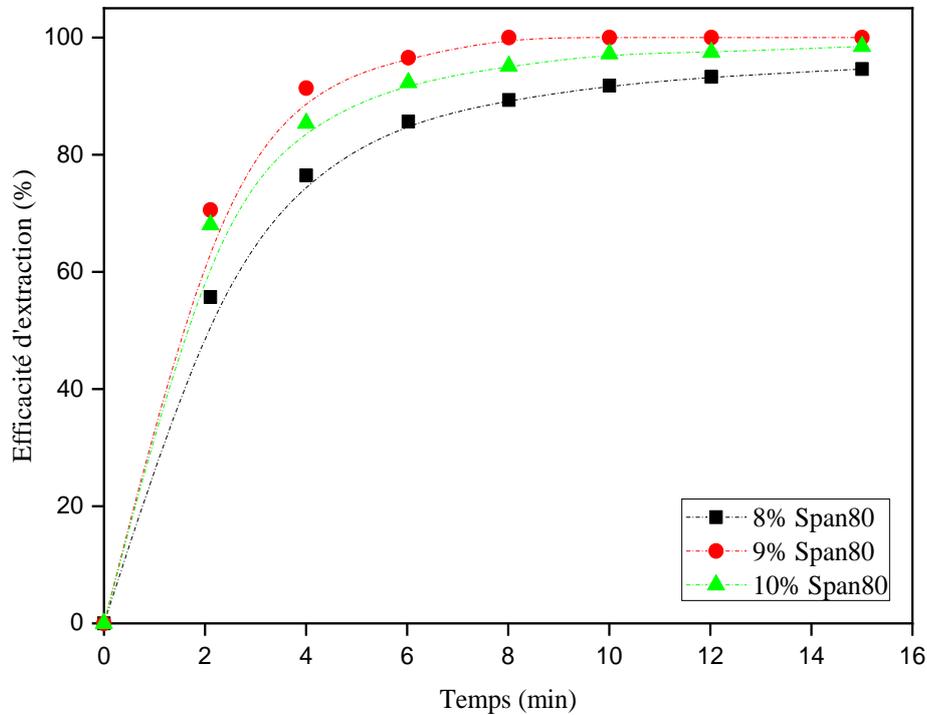


Figure IV.13. Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différentes concentrations de Span80.

Nos résultats montrent qu'une concentration en Span80 de 8% (m/m) s'est avérée insuffisante pour former une interface stable entre la phase aqueuse et la phase organique, conduisant à une rupture de la membrane et à une diminution significative du rendement d'extraction de l'AO7. En revanche, une concentration de 9% (m/m) a permis de former une interface robuste, favorisant ainsi le transfert de l'AO7 à travers la membrane et conduisant à un rendement d'extraction élevé [234]. Une concentration en Span80 de 10% (m/m) a légèrement diminué l'efficacité d'extraction. Cet effet peut être attribué à une saturation de l'interface par le tensioactif, entraînant un épaissement de la couche interfaciale et une augmentation de la résistance au transfert de matière [235]. Compte tenu des résultats obtenus, nous avons opté pour une concentration de 9% (m/m) pour la suite de nos études.

IV.3.3. Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction d l'Acide Orange 7

Le TDA, une amine tertiaire, est hautement appréciée pour ses exceptionnelles capacités d'extraction. Elle s'est montrée efficace pour la récupération d'acides organiques, tels que l'acide succinique, et l'extraction de métaux lourds (fer, cobalt, zinc, sélénium et mercure) à partir de solutions aqueuses par la méthode d'extraction liquide-liquide [236]. Pour savoir l'effet de TDA sur l'efficacité d'extraction, diverses concentrations de l'extractant comprises entre 1% et 5% (en masse) ont été testées.

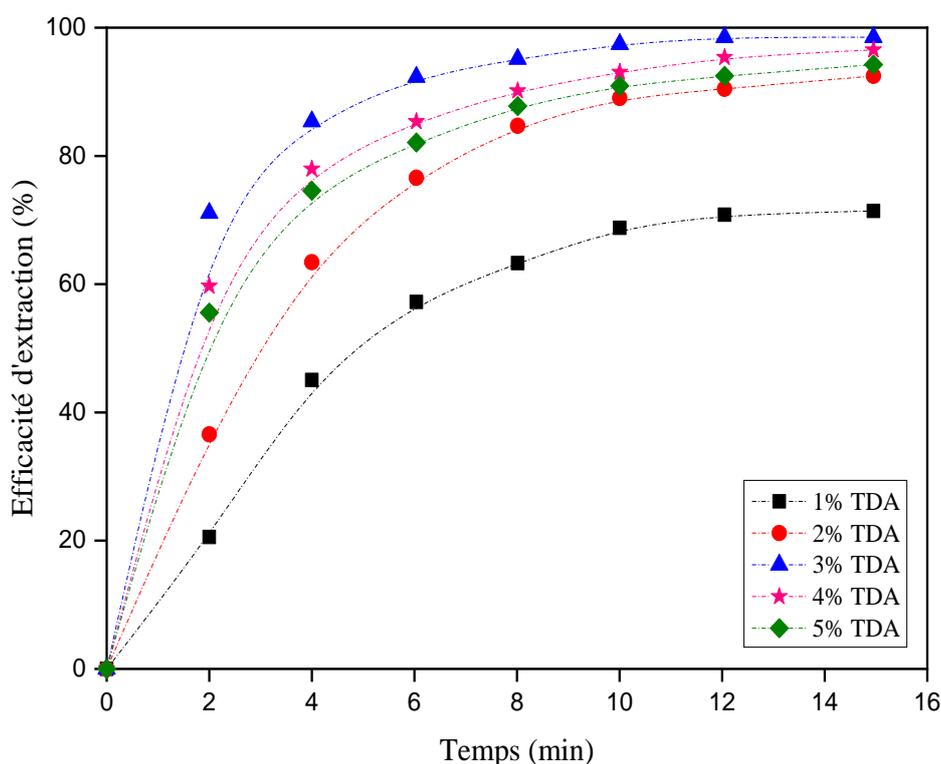


Figure IV.14. Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différentes concentrations de TDA.

L'analyse des données obtenues dans la figure IV.14 indique clairement que l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration de l'agent d'extraction, pour atteindre son maximum à environ 3 % (en masse). Cependant, une fois que la concentration de l'agent d'extraction est supérieure à 3 %, on observe une baisse notable de l'efficacité de l'extraction. Ces résultats conformes avec ce qui a été rapporté par Othman et al [237], qui ont étudié l'extraction du colorant réactif Red3 BS en utilisant la MLE, avec le TDA comme agent transporteur. Ils ont attribué la baisse de l'efficacité d'extraction à un épaissement de la membrane causé par un excès de TDA, ralentissant ainsi le passage des solutés. La concentration optimale de l'agent d'extraction choisie est **3 %** (en masse).

IV.3.4. Influence de la nature de la phase interne sur l'extraction de l'Acide Orange 7

Le but de cette étude est d'analyser l'influence du type de la phase interne sur le rendement d'extraction. Plusieurs solutions de piégeage peuvent être utilisées dans la membrane liquide émulsionnée, dans notre recherche nous avons testé trois acides forts de 1M (H_2SO_4 , HNO_3 et HCl). Les résultats sont présentés dans la figure IV.15.

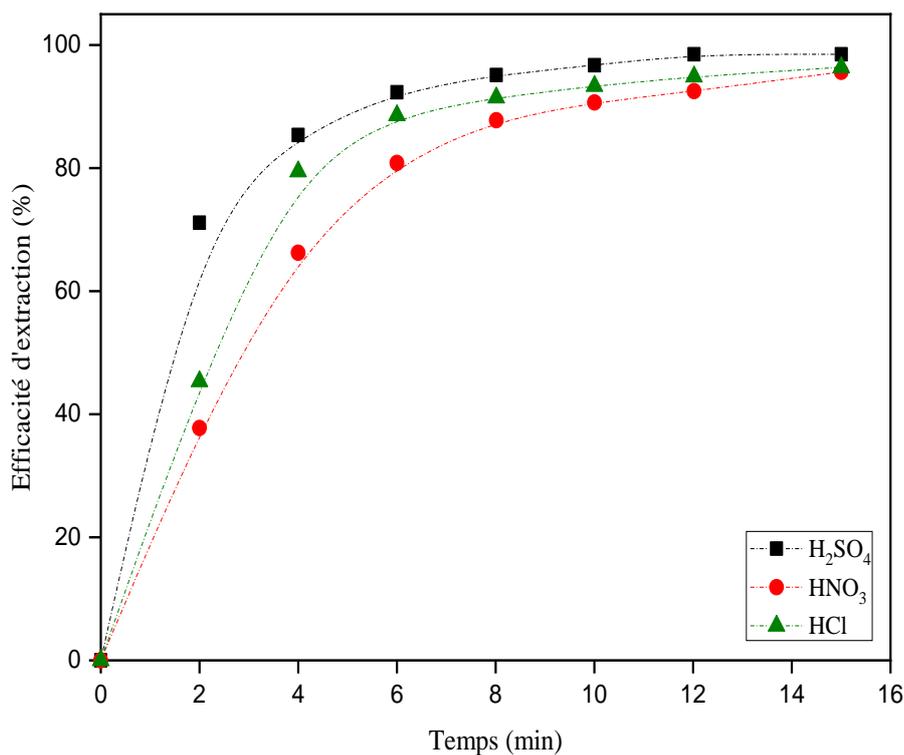


Figure IV.15. Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents types de phase interne.

D'après la figure, l'efficacité maximale de l'extraction a été atteinte après 15 minutes de contact, avec des valeurs d'environ 99,05%, 96,4 % et 94,3 % pour l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, respectivement. Une meilleure efficacité de l'extraction est obtenue en utilisant H_2SO_4 . Pour cela, on a choisi l'acide sulfurique comme agent de décapage le plus approprié.

IV.3.5. Influence de la concentration de la phase interne sur l'extraction de l'Acide Orange 7

Nous avons exploré l'intervalle de concentration en acide sulfurique de 0.2 à 1.5 M afin d'évaluer son influence sur l'extraction de l'AO7. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure IV.16.

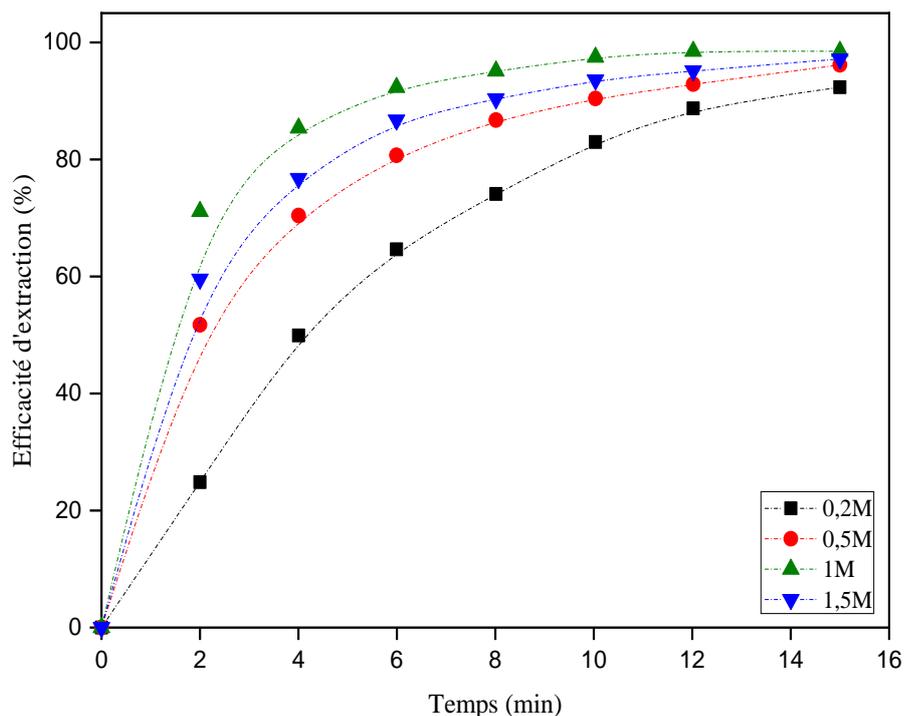


Figure IV.16. Variation de l'efficacité de l'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différentes concentrations de la phase interne.

La figure IV.16 montre que l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 , dans l'intervalle de 0,2 à 1 M, a un effet bénéfique sur l'extraction de l'AO7. Ce phénomène pourrait être attribué à une augmentation de la capacité d'extraction de la phase acide. L'efficacité de l'extraction de l'AO7 est réduite pour des concentrations en H_2SO_4 inférieures à 1M. Cela est attribuable à une saturation de MLE en complexe AO7- H_2SO_4 . En effet, la quantité d' H_2SO_4 disponible devient insuffisante pour maintenir un gradient de concentration suffisant afin de favoriser le transfert de masse de l'AO7 de la phase aqueuse vers la phase organique. Cette saturation de MLE limite la capacité de la phase organique à continuer d'extraire l'AO7, réduisant ainsi le rendement du processus [43]. Au-delà de 1M d'acide sulfurique, une interaction se produit entre l'acide et les molécules de tensioactif entraînant une déstabilisation de la membrane, diminuant considérablement son efficacité d'extraction [200]. C'est pourquoi une concentration de **1M** a été retenue.

IV.3.6. Influence du rapport volumique de la membrane sur la phase interne sur l'extraction de l'Acide Orange 7

Nous avons étudié l'influence du rapport volumique phase organique/phase interne sur l'extraction de l'AO7 par MLE en considérant les rapports 1/2, 1/1, 3/2 et 2/1. Les résultats sont illustrés en figure IV.17.

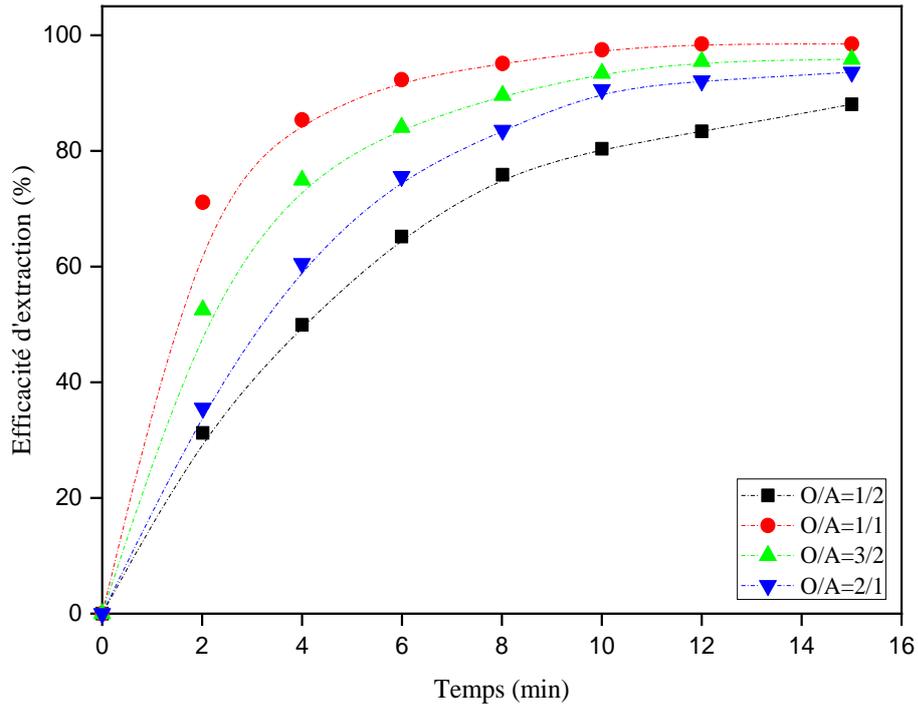


Figure IV.17. Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents rapports O/A.

Les résultats présentés révèlent que l'efficacité d'extraction est meilleure avec un rendement d'extraction égal à 98,9 %, pour le rapport 1/1. Un rapport O/A élevé induit une augmentation de l'épaisseur et de la viscosité de la membrane, ce qui peut ralentir le transfert de masse et réduire l'efficacité d'extraction. De plus, la diminution de la phase aqueuse interne limite la capacité de stripping de l'émulsion [238]. Par contre, pour les rapports O/A faibles ($<1/1$), on a une faible efficacité d'extraction cela est peut-être dû à plusieurs facteurs. Tout d'abord, un volume de phase organique réduit limite la capacité de l'émulsion à encapsuler la phase interne, réduisant ainsi la surface de contact. De plus, une augmentation de la fraction volumique de la phase interne favorise la formation des gouttes de plus grande taille, ce qui diminue la surface spécifique de l'émulsion et ralentit le transfert de masse [204]. Enfin, il est important de noter que pour des fractions volumiques de la phase interne supérieures à 70%, une inversion de phase peut se produire [40]. Compte tenu de ces éléments, un rapport O/A de 1/1 a été sélectionné afin de maximiser l'efficacité du processus d'extraction.

IV.3.7. Influence du rapport de traitement ($V_{émul}/V_{ext}$) sur l'extraction de l'Acide Orange7

Le rapport $V_{émul}/V_{ext}$ est un facteur crucial qui a une influence sur l'efficacité de l'extraction par membranes liquides émulsionnées [239]. Des expériences pour explorer l'impact de ce rapport

sur l'efficacité d'extraction de l'AO7 ont été menées, avec des valeurs allant de 20/300 à 20/100 ; la figure IV.8 présente les résultats obtenus.

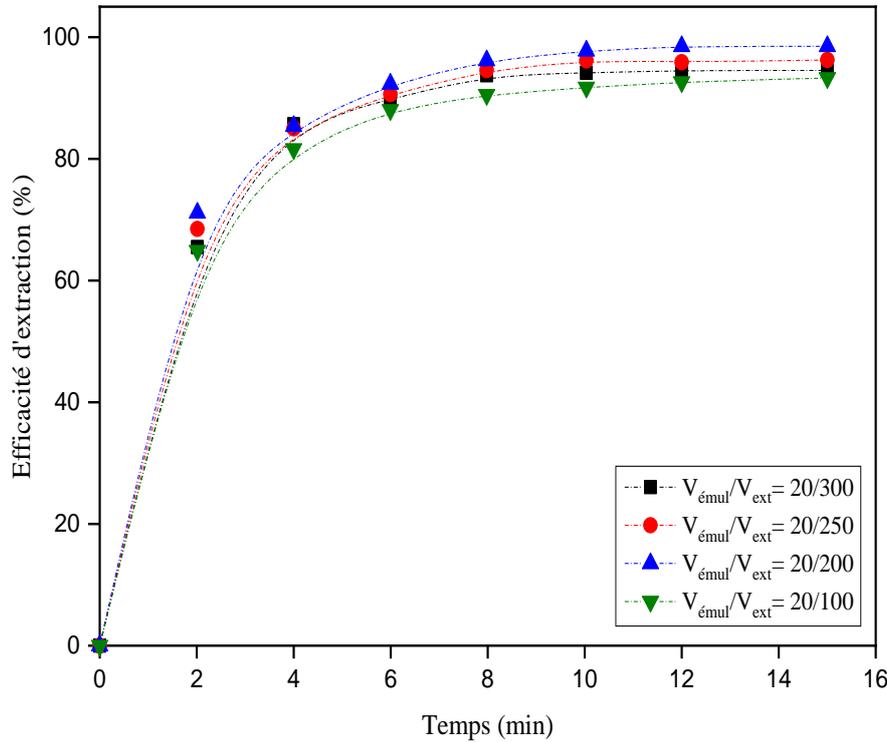


Figure IV.18. Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différents rapports de traitement.

L'accroissement du rapport de traitement de 20/300 à 20/200 conduit à une légère augmentation de l'efficacité d'extraction de l'AO7. Cette amélioration peut s'expliquer par une augmentation du nombre de globules d'émulsion, offrant ainsi une plus grande surface d'échange entre les phases et favorisant le transfert de masse [240]. Toutefois, des augmentations supplémentaires du rapport de traitement (pour un rapport de 20/100) entraînent une légère diminution du taux d'extraction. Cette diminution est induite à cause de la viscosité élevée de l'émulsion qui entraîne une mauvaise dispersion des globules dans la phase continue. Cette mauvaise dispersion limite la surface de contact entre les phases et réduit ainsi l'efficacité de l'extraction. Bien qu'un volume d'émulsion réduit soit suffisant pour réaliser l'extraction, ce qui est économiquement avantageux, un rapport de traitement de **20/200** a été choisi afin d'optimiser la dispersion et d'améliorer l'efficacité du procédé.

IV.3.8. Influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'Acide Orange 7

Afin d'évaluer l'impact de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'AO7 par MLE, on a testé une gamme de vitesses allant de 100 à 300 tr/min. Les résultats de ces expériences sont représentés graphiquement dans la figure IV.19.

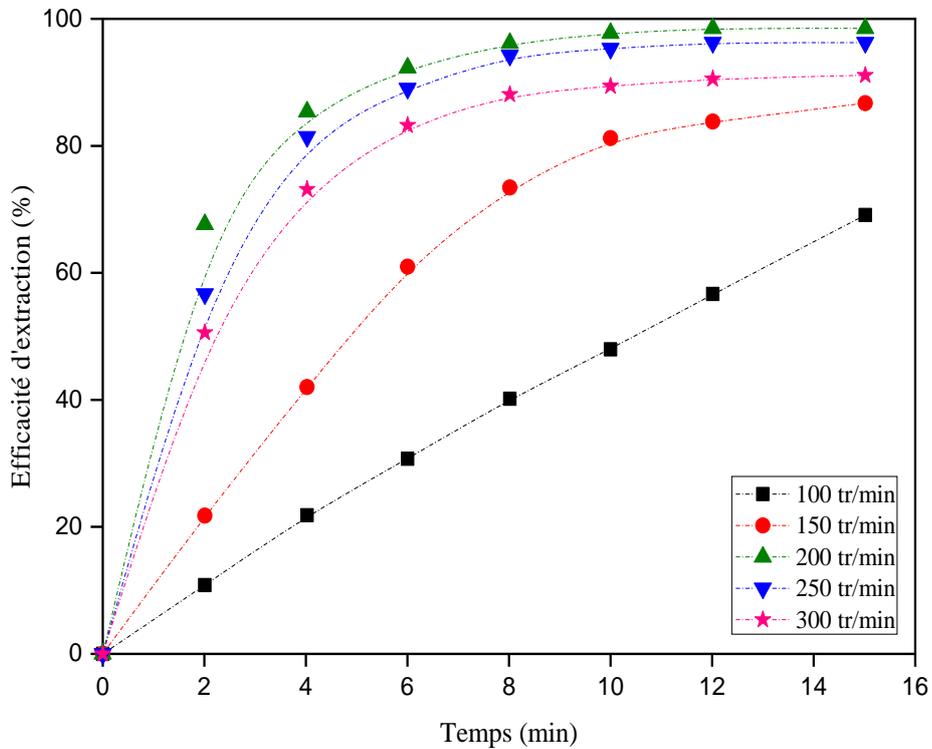


Figure IV.19. Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.

L'analyse des résultats obtenus indique qu'à faible vitesse d'agitation, l'efficacité d'extraction est relativement faible, cela est dû à la formation de gros globules d'émulsion, réduisant ainsi l'aire interfaciale disponible pour les échanges et limitant le transfert de masse [241]. Cependant, le passage de 150 à 200 tr/min conduit à une réduction de la taille des gouttelettes et de l'épaisseur de la membrane, augmentant ainsi considérablement la surface interfaciale entre les phases. Cette augmentation de la surface d'échange améliore l'efficacité d'extraction [242]. Cependant, une augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de 200 tr/min a un effet négatif sur l'efficacité d'extraction. En effet, les forces de cisaillement excessives provoquent le gonflement et la coalescence des gouttelettes, réduisant ainsi la surface d'échange et déstabilisant l'émulsion. Ce phénomène est lié au passage d'eau de la phase externe vers la

phase interne [243-245]. Sur la base de ces données expérimentales, une vitesse d'agitation de **200 tr/min** a été retenue comme étant la plus appropriée.

IV.3.9. Influence de la concentration initiale de l'Acide Orange7 sur son extraction

Dans le but de déterminer l'effet de la concentration initiale de l'AO7 sur l'efficacité de processus d'extraction, des expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales allant de 5 à 50 mg/L. les résultats sont présentés dans la figure IV.20.

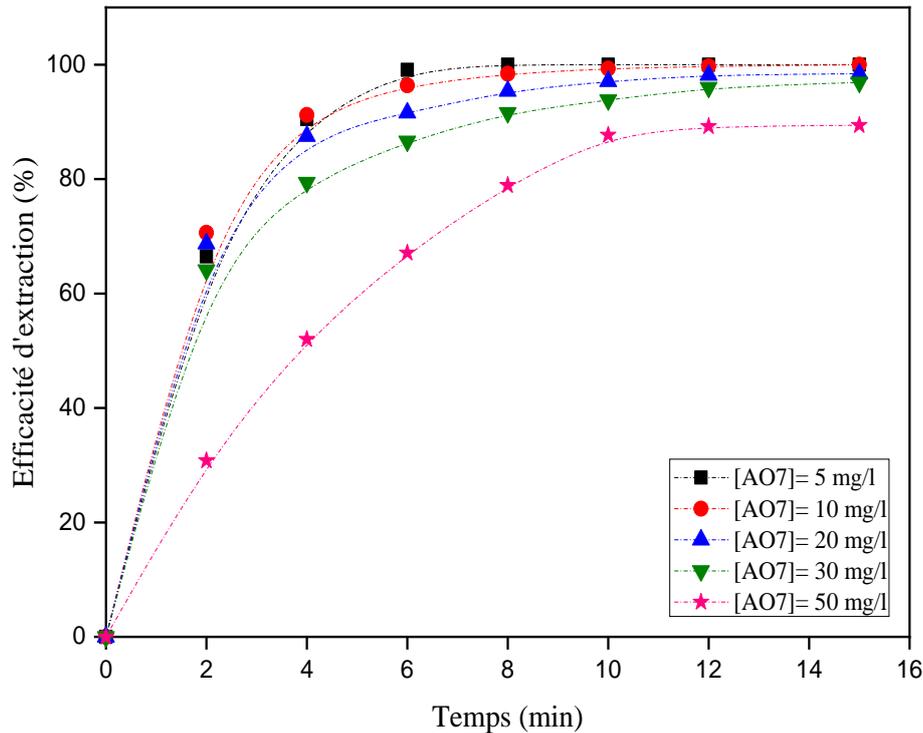


Figure IV.20. Variation de l'efficacité d'extraction de l'AO7 en fonction du temps à différentes concentrations de l'AO7 initiale.

Les résultats présentés à la figure IV.20 montrent que l'efficacité d'extraction augmente avec la concentration initiale en AO7 jusqu'à environ 10 mg/L, puis diminue. Cette augmentation peut s'expliquer par une augmentation de la force motrice du transfert de masse, due à un plus grand gradient de concentration. Cependant, au-delà de 10mg/L, la saturation rapide des gouttelettes internes en AO7 entraîne une diminution de l'efficacité d'extraction [246]. En effet, le soluté doit alors diffuser plus profondément à l'intérieur des globules, augmentant ainsi la résistance de transfert de masse [247, 248]. Ces résultats suggèrent que la MLE est particulièrement adaptée à l'extraction de l'AO7 de solutions diluées, mais son efficacité diminue significativement pour des solutions plus concentrées.

IV.3.10. Influence de la concentration du sel dans la phase externe sur l'extraction de l'AO7

La présence de sel dans les milieux aqueux étant courante, nous avons étudié l'impact de la concentration de chlorure de sodium (0-50 mg/L) sur l'efficacité d'extraction de l'AO7. Les résultats sont illustrés dans la figure IV.21.

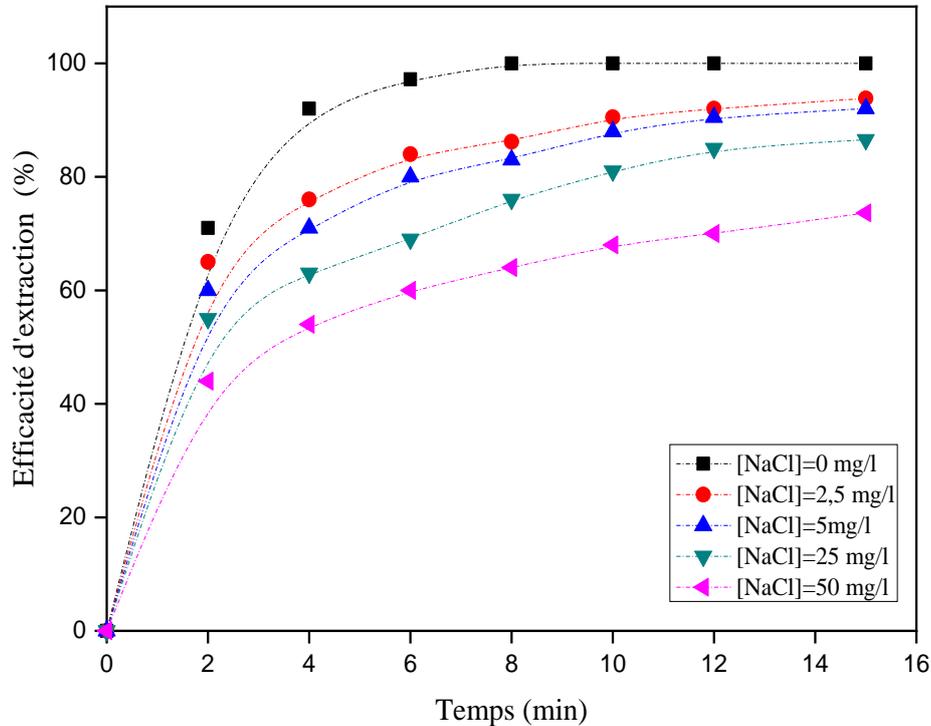


Figure IV.21. Effet de la concentration NaCl sur l'efficacité d'extraction de l'AO7.

L'augmentation de la concentration du NaCl de la phase aqueuse externe induit une diminution significative de l'efficacité d'extraction, passant de 100% à 73,64%. Ce phénomène est probablement lié à un déséquilibre osmotique entre les deux phases, favorisant le transport d'eau vers la phase interne et conduisant à la déstabilisation de l'émulsion [249]. Ces résultats suggèrent que l'absence de sel est un facteur clé pour maintenir une émulsion stable et optimiser les performances du procédé d'extraction.

IV.3.11. Impact de différentes matrices réelles sur le rendement d'extraction de l'AO7

Dans cette partie, nous avons cherché à généraliser les résultats obtenus en évaluant l'efficacité de notre procédé d'extraction sur différents types d'eau (minérale, de mer, distillée, du robinet et de rivière). En utilisant une concentration initiale de l'AO7 de 10 mg/L, nous avons pu

évaluer la performance de notre méthode dans les conditions réelles. Les résultats sont présentés dans la figure IV.22.

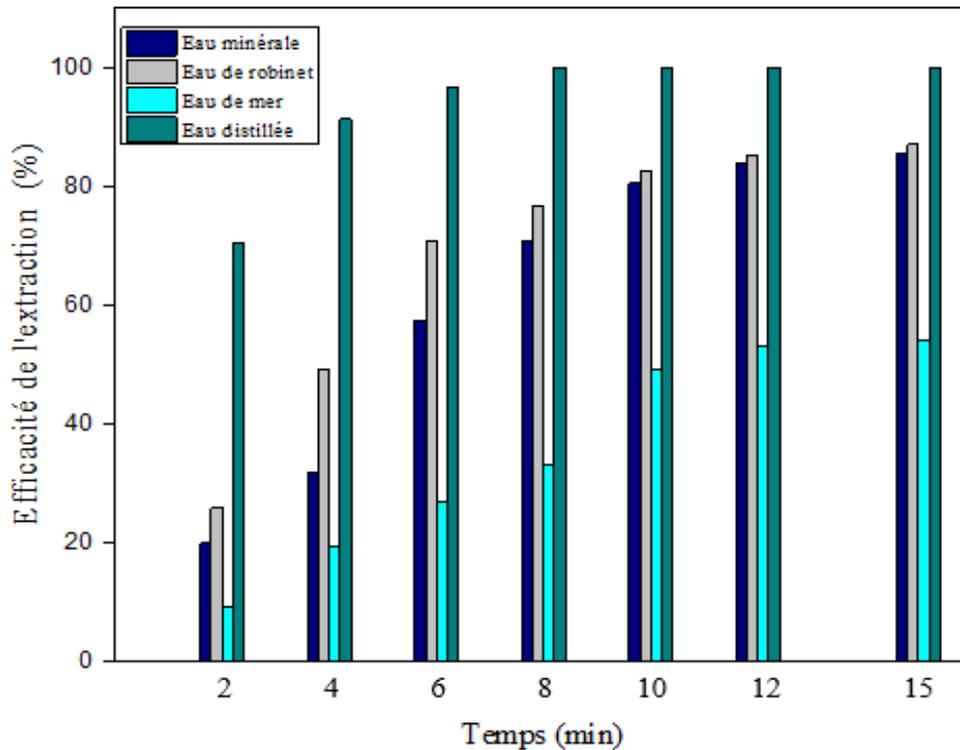


Figure IV.22. Effet des matrices réelles sur l'efficacité de l'extraction de l'AO7.

La cinétique d'extraction de l'AO7 dans l'eau distillée a montré une efficacité nettement supérieure à celle observée dans les matrices réelles. Plus précisément, et après une période de contact de 15 minutes, les taux d'élimination de l'acide orange 7 dissous dans les différentes matrices réelles sont les suivants : 54,1 % dans l'eau de mer, 83,8 % dans l'eau minérale, 85,11 % dans l'eau du robinet et de 99,65 % dans l'eau distillée. Ce résultat souligne clairement l'impact des sels minéraux présents dans les échantillons d'eau, où des rendements d'élimination plus faibles sont observés dans les eaux de mer et de rivière, qui sont riches en sels, contrairement à l'eau distillée, qui ne contient pas de sels. Ces résultats sont en accord avec la littérature [249, 43]. En conclusion, le processus de traitement par membrane liquide à émulsion (MLE) apparaît comme une technique de séparation très efficace et avancée pour l'élimination réussie de l'AO7 dans les sources d'eau réelles.

IV.3.12. Conclusion

Une étude approfondie a été menée sur l'extraction de l'AO7 par MLE. L'optimisation des paramètres opératoires a permis d'obtenir un taux d'extraction de 99,65% en seulement 15 minutes. Les conditions optimales sont les suivantes : kérosène comme diluant, phase interne d'acide sulfurique 1M, concentration en Span80 et TDA de 9% et 3% respectivement, vitesse d'agitation de 200 tr/min, un rapport volumique O/A=1/1, et un rapport de traitement de 20/200. Ces résultats démontrent l'efficacité de ce procédé pour l'élimination de l'AO7 de concentration initiale de 10mg/L. Ils montrent également la performance de ce procédé dans différentes matrices réelles (eau minérale, eau de mer, eau distillée, eau du robinet et eau de rivière).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le but de cette étude est de mettre en évidence l'efficacité du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée, une technique reconnue pour son haut rendement et sa sélectivité dans l'élimination des polluants organiques.

Le polluant choisi est un colorant azoïque, à savoir : l'acide orange 7, un polluant couramment retrouvé dans les effluents de l'industrie textile. La membrane liquide émulsionnée, destinée à éliminer le polluant en question, a été préparée en utilisant le tridodécylamine (TDA) comme transporteur, le Span80 comme surfactant, le kérosène comme diluant et une phase interne d'acide sulfurique. Afin d'optimiser le procédé MLE en termes de performance et de coût, il est indispensable d'analyser en profondeur la stabilité de l'émulsion en faisant varier les paramètres opératoires tels que la composition de la membrane, les conditions d'agitation et la durée des contacts.

L'étude a révélé que la stabilité de l'émulsion est fortement influencée par les conditions opératoires. Une optimisation rigoureuse a permis d'identifier les conditions optimales pour maximiser le rendement d'extraction : un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration en Span80 de 10% (m/m), une concentration en TDA de 1% (m/m), un rapport volumique O/A= 1/1, une concentration d'acide sulfurique de 1N, un rapport de traitement de 1/10, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une vitesse d'émulsification de 20000 tr/min et l'utilisation du cyclooctane comme diluant.

Une étude approfondie de la stabilité de l'émulsion a été menée par rhéologie et analyse granulométrique. Les mesures rhéologiques ont révélé un comportement non newtonien type rhéofluidifiant, se traduisant par une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement. Par ailleurs, l'analyse granulométrique a révélé une distribution relativement étroite des gouttelettes, avec un diamètre moyen d'environ 100 micromètres. Cette distribution monomodale suggère une homogénéité de l'émulsion, ce qui contribue à sa stabilité.

Après avoir déterminé les paramètres opératoires, pour avoir une émulsion stable, cette dernière est utilisée pour extraire l'acide orange 7. Les résultats trouvés pour une meilleure efficacité de l'extraction par membrane liquide émulsionnée sont : kérosène comme diluant, l'acide sulfurique comme phase interne avec une concentration de 1M, la concentration de Span80 est de 9 % (en masse), la concentration de TDA est de 3 % (en masse), la vitesse d'agitation est égale à 200 tr/min, le rapport de traitement est de 1/10, le rapport de volume de la phase interne sur la phase organique est égal à 1/1 et la concentration d'AO7 dans la phase

d'alimentation externe est de 10 mg/L. Les résultats de cette étude démontrent que le procédé ELM, fonctionnant dans ces conditions optimisées, présente un potentiel significatif pour l'élimination quasi-complète de l'AO7 de l'eau distillée, avec une efficacité de 99,65%. L'étude a mis en évidence l'efficacité du procédé MLE pour éliminer l'AO7, même dans des matrices réelles telles que l'eau minérale, l'eau du robinet, l'eau de la rivière et de l'eau de mer, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour le traitement des eaux usées. En conclusion, le procédé MLE s'avère comme une technologie de pointe pour l'élimination de l'AO7, avec des applications potentielles dans le domaine d'assainissement de l'eau et de la dépollution. En perspective de cette étude, il serait envisageable de

- Tester d'autres tensioactifs tels que les polymères ainsi que leurs synergies.
- Tester d'autres méthodes d'émulsification telles que : l'ultrason.
- Tester d'autres extractants.
- Effectuer l'extraction par MLE à l'échelle pilote.
- Estimer le cout du procédé de l'extraction.
- Faire une étude rhéologique détaillée.
- Utiliser d'autres techniques pour suivre la stabilité de l'émulsion (turbiscan, potentiel zêta).

Référence bibliographique

- [1] C. D. Raman, S. Kanmani, Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review. *Journal of environmental management* 177 (2016) 341-355.
- [2] M. T. Yagub, T. K. Sen, H. M. Ang, Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water, Air, and Soil pollution* 223 (2012) 5267-5282.
- [3] S. Zodi, Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière. Thèse de doctorat d'Université de Lorraine, Français. (2012).
- [4] M.H. Tareque, M.A. Islam, M.G. Mostafa, Photocatalytic decomposition of textile dyeing effluents using TiO₂, ZnO, and Fe₂O₃ catalysts. *Nepal Journal of Environmental Science*. 10 (2023) 49–58.
- [5] H.B. Slama, A.C. Bouket, Z. Pourhassann, Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. *Applied Sciences (Switzerland)* 11 (2021) 1–21.
- [6] M.K. Halima, M.G. Mostafa, Optimization of dyeing process of natural dye extracted from polyalthia longifolia leaves on silk and cotton fabrics. *Journal of Natural Fibers*. 19(2022) 12996–13011.
- [7] M. Chowdhury, M. G. Mostafa, T.K. Biswas, A. Mandal, A.K. Saha, Characterization of the effluents from leather processing industries. *Environmental Processes* 2 (2015). 173–187.
- [8] M.S.Z. Shakil, M.G. Mostafa, Characterization of paper mill effluent and its impacts on the environment. *Journal of Chemistry and Environment* 2 (2023) 109–122.
- [9] M. Zahedi, A. Shakerian, E. Rahimi, R. Sharafati Chaleshtori, Determination of synthetic dyes in various food samples of iran's market and their risk assessment of daily intake. *Egyptian Journal of Veterinary Sciences* 51 (2020) 23–33.
- [10] A. Shamim, A. Tania, A.M. Aminul, Textile dyeing and tannery industries effluent physicochemicals conditions before discharge to river around Dhaka, Bangladesh. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 10 (2019) 1029–1045.
- [11] M.A. Sayed, M.G. Mostafa, Characterization of textile dyeing effluent and removal efficiency assessment of Al₂(SO₄)₃ coagulant. *Asian Journal of Applied Science and Technology* 7 (2023) 195-212.
- [12] P. Boakye, G.O. Boahen, L. Darkwah, Y.A. Sokama-Neuyam, E.A. Appiah-Effah, S. Oduro-Kwarteng, B.A. Ose, P.J. Asilevi, S.H. Woo, Waste Biomass and Biomaterials Adsorbents for Wastewater Treatment. *Green Energy and Environmental Technology* (2022) 1–25.
- [13] T.K. Sen, Adsorptive Removal of Dye (Methylene Blue) Organic Pollutant from Water by Pine Tree Leaf Biomass Adsorbent. *Processes* 11 (2023) 1877.
- [14] A. Tabai, O. Bechiri, M. Abbessi, Degradation of organic dye using a new homogeneous Fenton-like system based on hydrogen peroxide and a recyclable Dawson-type heteropolyanion. *International Journal of Industrial Chemistry*. 8 (2017) 83-89.

- [15] M.A. El-Nemr, N.M. Abdelmonem, I.M.A. Ismail, S. Ragab, A. El Nemr, The efficient removal of the hazardous azo dye Acid Orange 7 from water using modified biochar from Pea-peels, *Desalination and Water Treatment*. 203 (2020) 327–355.
- [16] M.R. Islam, M.G. Mostafa Characterization of textile dyeing effluent and its treatment using polyaluminum chloride. *Applied Water Science*. 10 (2020) 119.
- [17] A. Jindal, P.S.K. Sharma, P.M. Jyothi, Colour and COD removal in textile effluents using coagulation flocculation. *International Journal of Innovative Research in Science. Engineering and Technology* 5 (2016) 10233– 10239.
- [18] N. Daneshvar, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, M. Pourhassan, Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method. *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 214–219.
- [19] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang, Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes and Pigments*. 76 (2008) 440–446.
- [20] M.T. Yagub, T.K. Sen, A. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 209 (2014)172–184.
- [21] L. Riadi, R. Wisanto, A.R. Herlambang, S.M. Vania, A. Widyasayogo. A comparative study of yarn dyed wastewater using fenton’s reagent and ozonation: removal efficiency and economic analysis. *Reaktor*. 16 (2016) 207– 211.
- [22] N.M. Mahmoodi, M. Arami, Numerical finite volume modeling of dye decolorization using immobilized titania nanophotocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 189–193.
- [23] J.J. Salazar-Rabago, R.L. Ramos, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Perez, F.J. Cerino-Cordova, Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. *Sustainable Environment Research* 27 (2017) 32–40.
- [24] M.G. Mostafa, Y.H. Chen, J.S. Jean, C.C. Liu, Y.C. Lee. Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite. *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 89–95.
- [25] M. Chowdhury, M.G. Mostafa, T.K. Biswas, A.K. Saha. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Journal of Water Resource and Industry* 3 (2013)11-22.
- [26] M.G. Mostafa, B. Zhu, M. Cran, Membrane distillation of meat industry effluent with hydrophilic polyurethane coated polytetrafluoroethylene membranes. *Membranes* 7 (2017) 55.
- [27] V. Kislik, *Liquid Membranes, Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*; Elsevier, Oxford, (2010)1-15.
- [28] S.C. Lee, J.H. Chang, B.S. Ahn, K. Lee, Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process, *Journal of Membrane Science*. 114 (1996) 171–185.
- [29] T. Araki, H. Tsukube, *Liquid Membranes: Chemical Applications*. CRC Press, (1990).

- [30] S. Chaouchi, O. Hamdaoui, Extraction of endocrine disrupting compound propyl paraben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 22 (2015) 296–305.
- [31] J. Norela, O. Norasikin, N. Nur Alina, Emulsion liquid membrane technology in organic acid purification. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 20 (2016) 436 – 443.
- [32] N. Ghaemi, F. Darabi, M. Falsafi, Dye removal from water using emulsion liquid membrane: Effect of alkane solvents on efficiency, *Membrane and Water Treatment*. 10 (2019) 361-372
- [33] I. Benabela, A. Benderrag, B. Haddou, J.P. Canselier, C. Gourdon, Dye removal with emulsion liquid membrane: experimental design and response surface methodology. *Environmental Technology*. 27 (2022) 1-17.
- [34] L. Bahloul, F. Ismail, M.E. Samar, H. Meradi, Removal of AY99 from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane, *Application of Plackett-Burman Design*. *Energy Procedia*, 50 (2014) 1008 –1016.
- [35] C. Das, M. Rungta, G. Arya, S. Dasgupta, Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane. *Journal of Hazardous Materials*.159 (2008) 365–371.
- [36] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, S.K. Ghosh, Liquid Membrane Process for the selective Recovery of Uranium form industrial Leash solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48 (2009) 3118-3125.
- [37] A. Srivastava, A. Bhagat, U. Sharma, R. Kumar Dohare, K. Singh, S. Upadhyaya, Comparative study of arsenic(V) removal from aqueous solution using Aliquat-336 and 2-ethyl hexanol through emulsion liquid membrane. *Journal of Water Process Engineering*. 16 (2017) 64–68.
- [38] A. Hachemaoui, K. Belhamel, Simultaneous extraction and separation of cobalt and nickel from chloride solution through emulsion liquid membrane using Cyanex 301 as extractant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.161 (2017) 7-12.
- [39] A. Kargari, T. Kaghazchi, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique. *Desalination and Water Treatment*. 162 (2004) 237-247.
- [40] O. Bechiri, F. Ismail, M. Abbessi, M.E.H Samar, Stability of the emulsion (W/O): Application to the extraction of a Dawson type heteropolyanion complex in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 152 (2008) 895–902.
- [41] Z. Seifollahi, A. Rahbar-Kelishami, Diclofenac extraction from aqueous solution by an emulsion liquid membrane: Parameter study and optimization using the response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*. 231 (2017) 1-10.
- [42] A. Dâas, O. Hamdaoui, Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane. *Environmental Science and Pollution Research*. 21 (2014) 2154–2164.
- [43] S. Chaouchi, O Hamdaoui, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat336 as extractant. *Separation and Purification Technology*. 129 (2014) 32–40.

- [44] M. Perez-Urquiza, J.L. Beltran, Determination of Dyes in Foodstuffs by Capillary Zone Electrophoresis. *Journal of Chromatography A*. 898 (2000) 271-275.
- [45] M. El Haddad, A. Regti, M.R. Laamari, R. Slimani, R. Mamouni, S. El Antri, S. Lazar. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* .45 (2014) 533–540.
- [46] H. Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de doctorat, Université de Monastir, Tunisie (2014).
- [47] H.L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes. Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA, (1986).
- [48] N. Boucherit, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme. Thèse de doctorat de l'Université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie. (2016).
- [49] L. Singh, V.P. Singh, Textile Dyes Degradation: A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants, Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters. *Environmental Science and Engineering*, Springer International Publishing Switzerland. (2015) 187-204.
- [50] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat de l'Université de Marne-la Vallée (2004).
- [51] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs. Nantes: s.n, (1999).
- [52] Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environment Chemical Engineering*. 2 (2014) 557-572.
- [53] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France (2016).
- [54] H.Y Shu, M.C Chang. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments* .65 (2005) 25-31.
- [55] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* .15 (1986) 479-491.
- [56] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells. *Cancer research* .39 (1979) 4412-4417.
- [57] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D Lourenço, H. M. Pinheiro, W. Delée, Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* .74 (1999) 1009-1018.
- [58] S.R. Couto, Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology advances* 27 (2009) 227-235.
- [59] M.E.S. Mirghani, I.Y. Qudsieh and F.A. Elfaki, A new method for the determination of toxic dye using FTIR spectroscopy. *IIUM Engineering Journal*. 9 (2008) 27-38.

- [60] S. Khan, A. Malik, Environmental and health effects of textile industry wastewater. In Environmental deterioration and human health. Springer, Dordrecht. (2014) 55-71.
- [61] T.L. Hu, S.C. Wu, Assessment of the effect of azo dye RP2B on the growth of a nitrogen fixing cyanobacterium—Anabaena sp. Bioresource technology. 77 (2001) 93-95.
- [62] S. Madhav, A. Ahamad, P. Singh and P. K. Mishra, A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. Environmental Quality Management. 27 (2018) 31-41.
- [63] M.A. Brown, S.C. Devito, « Predicting azo dye toxicity ». Critical review in Environmental Science and Technology .12 (1993) 405- 414.
- [64] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. Mutation Research. 465 (2000) 11-26.
- [65] T. Reemtsma and M. Jekel, Organic pollutants in the water cycle: properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds. John Wiley & Sons (2006).
- [66] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton. Thèse de Doctorat. Université de Paris et Université Saad Dahlab (2010).
- [67] R. Kant, Textile dyeing industry an environmental hazard. Natural science. 4 (2012) 22-26.
- [68] D. Georgiou, A. Aivazidis, J. Hatiras and K. Gimouhopoulos. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. Water Research. 37(2003) 2248-2250.
- [69] B. Merzouk, K. Madani and A. Sekki, Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. Desalination. 250 (2010) 573-577.
- [70] S. Barcay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group. University of Natal Durban, South Africa. For the south African: Water Research Commission. 1 (2002).
- [71] T. Kurbus, Slokar, Y.M. A.M. Le marechal , the study of the effect of the variables on H₂O₂ /UV decoloration of vinylsulphone dye : part II. Dyes Pigments. 2 (2002) 467-78.
- [72] M. Adnosinda, M. Martins, L.J.D. Nelson, M.J. Queiroz, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. Chromosphere. 52 (2003) 967-973.
- [73] C. Lopez, A.G. Valade, B. Combourien, I. Mielgo, B. Bouchon, J.M. Lema, Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye orange II determined by exsitu 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry. Analytical Biochemistry. 335 (2004) 135-149.
- [74] W. Lemlikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2012).

- [75] W.W. Eckenfelder. Chemical oxidation. Lancaster: Eckenfelre. Bowers. Roth. Technomoc Publishinf Company Inc. (1992) 1-10.
- [76] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*. 366 (2006) 409-426.
- [77] WY. Tong, XY. Fu, SM. Lee, J. Yu, J.W. Liu, D.Z. Wei, Y.M. Koo , Purification of l-(+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger Amberlite IRA-92. *Biochemical Engineering Journal*.18 (2004) 89–91.
- [78] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*. 21 (2000) 1147-1155.
- [79] T.Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [80] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston (2002).
- [81] S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*. 221 (2008) 259–267.
- [82] D.Y Aqar, N.Rahmanian, I.M Mujtaba ,Integrated batch reactive distillation column configurations for optimal synthesis of methyl lactate. *Chemical Engineering and Processing*.108 (2016) 197–211.
- [83] S.M. Kim, J. G Na, M.K.Lee, H. Ryu, Y.K .Chang, J.M .Triolo, Y.M .Yun, D.H. Kim More value from food waste: lactic acid and biogas recovery. *Water Research*. 96 (2016) 208–216
- [84] S. Veli, B. Alyuz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 226–233
- [85] F.G. Orozco, A.V. Gonzalez, J.A.D .Maldonado, F. Zuluaga, L.E.F. Oyosa, L.M.A .Gaviria Lactic acid yield using different bacterial strains, its purification, and polymerization through ring-opening reactions. *International Journal of Polymer Science* (2014) 1–7.
- [86] K. Chen, S. Hao, H. Lyu, G. Luo, S. Zhang, J. Chen, Ion exchange separation for recovery of monosaccharides, organic acids and phenolic compounds from hydrolysates of lignocellulosic biomass. *Separation and Purification Technology*.172 (2017) 100–106
- [87] Y. Li, A. Shahbazi, K. Williams, C. Wan, Separate and concentrate lactic acid using combination of nano-filtration and reverse osmosis membranes. *Applied Biochemistry and Biotechnology* .147 (2008) 1–9.
- [88] M. Henczk, M. Djas , Reactive extraction of acetic acid and propionic acid using super critical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*.110 (2016) 154–160.
- [89] C. Ye, Y. Sun, X. Pei, J. Sun, Y. Wu, Mass transfer and equilibrium characteristics of defluorination from groundwater by emulsion liquid membrane. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.92 (2017) 76–82.

- [90] M. Poux, J.P. Canselier, Procédés d'émulsifications : mécanismes de formation des émulsions, Techniques de l'Ingénieur, (2004) 12.
- [91] J.L. Salager, Emulsions properties and related know-how, Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Nielloud F. and Marti-Mestres G. Eds, Marcel Dekker, N Y(2000).
- [92] J.L. Salager, R. Antón, J.M. Andérez, J.M. Aubry, Formulation des microémulsions, Techniques de l'Ingénieur (2001) 20.
- [93] B. Cabane, S. Hénon, Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels : Nouvelle édition Belin, Paris Cedex (2007) 256–257.
- [94] H.R. Mortaheb, M.H. Amini, F. Sadeghian, B. Mokhtarani, H. Daneshyar, Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane. Journal of Hazardous Materials. 160 (2008) 582–588.
- [95] M.J. Rosen, Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons. 23 (2004) 320-327.
- [96] A.M. Al-Sabagh, The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 204(2002) 73–83.
- [97] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane, Desalination .162 (2004) 237-247.
- [98] M.T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. Desalination .235 (2009) 199–244.
- [99] S. Mohammadi, A. Kargari, H. Sanaeepur, K. Abbassian, A. Najafi, E. Mofarrah Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. Desalination and Water Treatment. (2014) 1–20.
- [100] S. Laki, A. Kargari Extraction of silver ions from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. Journal of Membrane Science and Research .2 (2016) 33–40.
- [101] Vladmer SK Liquid membranes principles and application in chemical separation and waste water treatment. Elsevier, Amsterdam (2010).
- [102] A. Najafi, A. Kargari, M. Soleimani, Extraction of palladium from aqueous wastewaters using Alamine300 as extractant. Desalination and Water Treatment .53 (2013)2177–2183.
- [103] V.S. Kislik, Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment, Elsevier, Amsterdam, UK (2010) 165-368.
- [104] H.B. Mat, Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries. Thèse de doctorat. Université de technologie, Malaysia (2006).
- [105] Malik MA, Hashim MA, Nabi F Ionic liquids in supported liquid membrane technology. Chemical Engineering Journal. 171(2011) 242–254.

- [106] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Sohrabi, M. Soleimani, Application of experimental design to emulsion liquid membrane pertraction of gold (III) ions from aqueous solutions. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* .3 (2006) 77–91.
- [107] N.M. Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam, Recent advances in supported liquid membrane technology. *Separation and Purification Technology*.53 (2007) 171–177.
- [108] M.F.San Román, E.Bringas, R.Ibañez, I.Ortiz, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications, *Journal of Chemical Technology,Biotechnol* .85 (2010) 1–10.
- [109] Y. Park, A.H.P. Skelland, L.J. Forney, J-H. Kim, Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process. *Water research*. 40 (2006) 1763–1772.
- [110] N.S. Rathore, AM. Sastre, AK. Pabby, Membrane assisted liquid extraction of actinides and remediation of nuclear waste: a review. *Journal of Membrane Science and Research*. 2 (2016) 2–13
- [111] MFS. Román, E. Bringas, R. Ibanez, I. Ortiz, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 85 (2010) 2–10.
- [112] C. Zidi, R. Tayeb, M.B.S. Ali, M. Dhahbi, Liquid–liquid extraction and transport across supported liquid membrane of phenol using tributyl phosphate. *Journal of Membrane Science*. 360 (2010) 334–340.
- [113] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre, *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. Taylor & Francis Group.Boca Raton, FL, USA. (2009)709-730.
- [114] D. Han, K.H. Row,Review-recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules* .15 (2010) 2405–2426.
- [115] C.P. Ribeiro Jr, A.O.S. Costa, I P.B. Lopes, F.F, Campos, A.A. Ferreira, A. Salum. Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier. *Journal of Membrane Science*. 241 (2004) 45–54.
- [116] T. Kaghazchi, A.Kargari, R. Yegani, A. Zare, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier. *Desalination*. 190 (2006)161–171.
- [117] M. Rajasimman, P. Karthic, Application of response surface methodology for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010)105-110.
- [118] S.Kiani, S.M. Mousavi, Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process. *Ultrasonics Sonochemistry*. 20 (2013) 373-377.
- [119] L. Zhao, D. Fei, Y. Dang, X. Zhou, J.Xiao, Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*. 178 (2010)130–135.

- [120] F .Krull, C .Fritzmann, T .Melin, Liquid membrane for gas/vapor separations, *Journal of Membrane Science* .325 (2008) 509 – 519.
- [121] C. Zidi, R. Tayeb, M. Dhahbi , Comparison between facilitated transport through a Supported Liquid Membrane (SLM) of phenol and vanillin extracted from aqueous solutions . *Journal of Materials and Environmental Science* .5 (2014) 779-792.
- [122] J .Pau Chen, L.K. Wang, L.Yang , S.Fong Lim, Emerging Biosorption, Adsorption, Ion Exchange and Membrane Technologies; *Advanced Physicochemical Treatment Technologies; handbook of environmental engineering; Humana Press Totowa New Jersey, USA*.5 (2007)377-379.
- [123] G.C. Sahoo, N.N. Dutta, Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics; *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology* 75 (2002) 209-242.
- [124] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*. 148 (2009) 354–364.
- [125] M.S. Talekar, V.V. Mahajani, E-Waste Management via Liquid Emulsion Membrane (LEM)Process: Enrichment of Cd(II) from Lean Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (2008) 5568–5575.
- [126] R.W. Baker, *Membrane technology and applications; John Wiley & Sons*. (2004) 441.
- [127] S.B. Rose, F. Karimi, A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes. Thèse de doctorat. University de Technology Sweden (2012).
- [128] G.D. Pangu, D.L. Feke, Droplet transport and coalescence kinetics in emulsions subjected to acoustic fields.*Ultrasonics*. 46 (2007) 289–302.
- [129] R. Kopunec, T. Ngomanh, Carrier-mediated transport of actinides and rare earth elements through liquid and plasticized membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 183 (1994) 181-204.
- [130] X. J. Yang, A. G. Fane, K. Soldenhoff, Comparison of Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability Stability and Selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42 (2003) 392-403.
- [131] M.T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari Supported liquid membrane separation of propylene–propane mixtures using a metal ion carrier. *Desalination* 250 (2010) 130–135.
- [132] A. Kumar, A. Thakur, P.S. Panesar, Lactic acid extraction using environmentally benign green emulsion ionic liquid membrane. *Journal of Cleaner Production*.181(2018) 574–583.
- [133] K. Abbassian, A. Kargari, Modification of membrane formulation for stabilization of emulsion liquid membrane for extraction of phenol from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 3926–3933.
- [134] C.N. Yan, N. Othman, O.Z. Yi, Prediction of kraft lignin extraction performance using emulsion liquid membrane carrier-diffusion model. *Journal of Engineering and Technological Sciences* 67 (2014) 17–21.

- [135] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta, Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions and perspectives, liquid membranes—principles and applications in chemical separations and wastewater treatment. Elsevier, Amsterdam (2010) 141–199.
- [136] A. Daneshfar, T. Khezeli, Extraction of phenolic compounds from environmental water samples using oil-in-water emulsions. *Microchim Acta* 167 (2009) 211–216.
- [137] P. Kazemi, M. Peydayesh, A. Bandegi, T. Mohammadi, O. Bakhtiari, Pertraction of methylene blue using a mixture of D2EHPA/M2EHPA and sesame oil as a liquid membrane. *Chemical Papers*. 67 (2013) 722–729.
- [138] G. Busca, S. Berdinelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*.160 (2008) 265–288.
- [139] K. Abbassian, A. Kargari Effect of polymer addition to membrane phase to improve the stability of emulsion liquid membrane for phenol pertraction. *Desalination and Water Treatment* .57 (2016) 2942–2951.
- [140] R.K.Q .Apenten, Q.H. Zhu Interfacial parameters for selected Spans and Tweens at the hydrocarbon—water interface. *Food Hydrocoll*. 10 (1996) 27–30.
- [141] N. Hajarabeevia, M.I. Bilal, D. Easwaramoorthy, K. Palanivelu, Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D2EHPA as carrier. *Desalination* 245 (2009) 19–27
- [142] N. Othman, H. Mat, M. Goto Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system. *Journal of Membrane Science*.282 (2006) 171–177.
- [143] M. Chiha, O .Hamdaoui, F .Ahmedchekkat, C .Petrier Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. *Ultrasonics Sonochemistry* .17 (2010) 318–325.
- [144] A. Kumar, A. Thakur, P.S. Panesar, Stability analysis of environmentally benign green emulsion liquid membrane. *Journal of Dispersion Science and Technology* 39 (2018) 1510–1517
- [145] K. Anarakdim, G. Gutiérrez, Á. Cambiella, O. Senhadji-Kebiche, M. Matos, The Effect of Emulsifiers on the Emulsion Stability and Extraction Efficiency of Cr(VI) Using Emulsion Liquid Membranes (ELMs) Formulated with a Green Solvent. *Membranes* .10 (2020) 76.
- [146] F.Moyo, R.Tandlich ,Optimisation of the emulsion liquid membrane composition and demulsification for rhodium extraction. *Liq Waste Recovery*. 1 (2015) 12–23
- [147] O. Behrend, K. Ax, H. Schubert Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 7(2000) 77–85.
- [148] R.K. Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]⁺ [NTf₂]⁻ as stabilizer and TOMAC as extractant. *Desalination*. 278 (2011) 50–56.

- [149] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Mass transfer investigation of liquid membrane transport of gold (III) by methyl iso-butyl ketone mobile carrier. *Chemical Engineering & Technology*.27 (2004) 1014–1018.
- [150] Y.C. Pei, J.J. Wang, X.P. Xuan, J. Fan, M.H. Fan, Factors Affecting Ionic Liquids Based Removal of Anionic Dyes from Water. *Environmental Science & Technology*. 43 (2007) 5090- 5095.
- [151] J.Sjöblom, *Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series/61*. 2nd Edition CRC Press (2005).
- [152] R. Covis , Synthèse de polysaccharides amphiphiles à partir de dextrane et application à la stabilisation d'émulsions directes et inverses, INPL, université Nancy (2011).
- [153] P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, *Handbook of Membrane Separations*; Taylor & Francis Group. (2009) 890.
- [154] Y. Park, development and optimization of novel emulsion liquid membranes stabilized by non-newtonian conversion in taylor-couette flow for extraction of selected organic and metallic contaminants. Thèse de doctorat. Institut de Technologie Georgia, USA (2006).
- [155] J.S. Watson, *Separation methods for waste and environmental applications*, Marcel Dekker (1999) 337-340.
- [156] M. Alaguraj, K. Palanivelu, M. Velan, Removal of Cu(II) using emulsion liquid membrane. *International Journal of Chemical Technology and Research*. 3 (2009) 722-726.
- [157] T. L. Rasool, A. A. Mohammed, V. Ravankhah. Removal of Phenol Contaminants from Aqueous Solution Using Pickering Emulsion Liquid Membrane Stabilized by Magnetic Nano-Fe₃O₄. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering* .25 (2024) 155 – 168.
- [158] H.K. Admawi , A.A. Mohammed. Simultaneous extraction of cadmium, nickel, and cobalt ions from acidic aqueous solutions by emulsion liquid membrane using sunflower-kerosene mixture as a diluent; breakage and mass transfer studies. *Results in Surfaces and Interfaces*. 15 (2024) 100216.
- [159] A. T. A. Khalil, · M. M. H. S. Buddin, S. W. Puasa, A. L. Ahmad. Reuse of waste cooking oil (WCO) as diluent in green emulsion liquid membrane (GELM) for zinc extraction. *Environmental Science and Pollution Research*. 30 (2023) 45244–45258.
- [160] M. A. Mohammed, I. S. Al-Bayati, A. A. Alobaidy, B. I. Waisi, N. Majeed. Investigation the Efficiency of Emulsion Liquid Membrane Process for MG Dye Separation from Water. *Desalination and Water Treatment*. 307 (2023) 190-195.
- [161] D. Wang, Q. Wang, X. Zhang, T. Liu, H. Zhang. Conversion of Waste Oil from Oil Refinery into Emulsion Liquid Membrane for Removal of Phenol: Stability Evaluation, Modeling and Optimization. *Membranes*. 12 (2022) 1202.
- [162] S. Sujatha, N. Rajamohan, S. Anbazhagan, M. Vanithasri, M. Rajasimman. Extraction of nickel using a green emulsion liquid membrane – Process intensification, parameter optimization and artificial neural network modeling. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* .165 (2021) 108444.

- [163] S. Zereshki, A. Shokri and A. Karimi. Application of a green emulsion liquid membrane for removing copper from contaminated aqueous solution: Extraction, stability, and breakage study using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids* .325 (2021) 115251.
- [164] A. Shokri, P. Daraei, S. Zereshki. Water decolorization using waste cooking oil: an optimized green emulsion liquid membrane by RSM. *Journal of water process Engineering* .33 (2020) 101021.
- [165] A. Kumar, A. Thakur, PS Panesar, Extraction of hexavalent chromium by environmentally benign green emulsion liquid membrane using tridodecylamine as an extractant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70 (2019) 394–401
- [166] S. Zereshki, P. Daraei, A. Shokri, Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* .356 (2018) 1-8.
- [167] S.S. Kulkarni, V.A. Juvekar, S. Mukhopadhyay, Intensification of emulsion liquid membrane extraction of uranium (VI) by replacing nitric acid with sodium nitrate solution. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 125 (2018) 18–26
- [168] M. Mesli, N.E. Belkhouche, Emulsion ionic liquid membrane for recovery process of lead. Comparative study of experimental and response surface design. *Chemical Engineering Research and Design*, 129 (2018) 160–169
- [169] S. Laguel, Elimination de l'uranium et des terres rares par membrane liquide émulsionnée, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie (2020).
- [170] SS. Bayazit, H. Uslu, I. Inci, Comparative equilibrium studies for citric acid by amberlite LA-2 or Tridodecylamine (TDA). *Journal of Chemical and Engineering Data*. 54 (2009) 1991-1996.
- [171] A. Alian, W. Sanad, H. Khalifa, Extraction of certain elements from aqueous methanol, ethanol and acetone by tridodecylamine and tributyl phosphate. *Talanta*, 15 (1968) 249-255.
- [172] N. Othman, S.N. Zailani, N. Mili, Recovery of synthetic dye from simulated wastewater using emulsion liquid membrane process containing tri-dodecyl amine as a mobile carrier. *Journal of Hazardous Materials*. 198 (2011) 103-112.
- [173] R. Ennouri, M. Panizza, T. Mhiri, and S. C. Elaoud, Electrochemical Behavior of Acid Orange 7 by Cyclic Voltammetry in Different Solvents. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 35 (2017) 269-277
- [174] H. G. Brittain, Particle-Size Distribution, Part I: Representations of Particle Shape, Size, and Distribution. *Pharmaceutical Technology*, 25 (2001) 38-45.
- [175] M. Chabni. Etude de la stabilité physique des systèmes dispersés. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie (2012).
- [176] H. Buron, O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre and P. Snabre. Review Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control, *Polymer International* 53 (2004) 1205-1209.

- [177] K.B. Azouz Ahmed, Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, France (2010).
- [178] G. Couarraze, J. L. Grossiord. Initiation à la rhéologie, 3^{ème} éd., Tec & Doc Lavoisier (2000).
- [179] Th. F. Tadros. Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. Colloids Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects, 91 (1994) 39-55.
- [180] P.R.S. Mendes, E.S.S. Dutra. Viscosity Function for Yield-Stress Liquids, Applied Rheology 14 (2004) 296-302.
- [181] O. Benzeggouta, Contribution à l'Etude Théorique des Fluides Caloporteurs tel les Nanofluides; Comparaison avec les Fluides Caloporteurs Usuels. Thèse de doctorat Université Frères Mentouri Constantine 1 (2019).
- [182] N. Pooya, Etudes numérique et analytique des instabilités dues à la convection mixte d'un fluide viscoélastique saturant une couche poreuse chauffée par le bas. Thèse de Doctorat, Université de Picardie Jules Verne, France (2019).
- [183] R. Pal, Slippage during the flow of emulsions in rheometers. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 162 (2000) 55-66.
- [184] H. A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 56 (1995) 221-251.
- [185] S. Laguel, M.H. Samar, Removal of Europium (III) from water by emulsion liquid membrane using Cyanex 302 as a carrier. Desalination and Water Treatment, 165 (2019) 269–280.
- [186] A.A Mohammed, H.M. Selman, G. Abukhanafer, Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: Studies on emulsion stability and extraction efficiency, Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 6923-6930.
- [187] H. Nourmoradia, A.R. Ghiasvandb, Z. Noorimotlagh, Removal of methylene blue and acid orange 7 from aqueous solutions by activated carbon coated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. Desalination and Water Treatment 55 (2014) 1–11.
- [188] N. Benyahia, N.E Belkhouche, J.A. Jonsson, Comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi(III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane. Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 1756–66.
- [189] N. Othman, S. N. Zailani et N. Mili, Emulsion liquid membrane extraction of Turquoise Blue reactive dye-study on membrane breakage and swelling. Journal Applied Membrane Science and Technology 11 (2010) 35-42.
- [190] S.C. Lee, Development of a more efficient emulsion liquid membrane system with a dilute polymer solution for extraction of penicillin G. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (2008) 207–212.

- [191] A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 870–882.
- [192] P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution. *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 441–448.
- [193] B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 311–318.
- [194] Z. Gu, W.S. Ho, N.N. Li, Emulsion liquid membrane: design considerations, in: W.S. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, (1992) 656–700.
- [195] M. Perera, G.W. Stevens, Use of emulsion liquid membrane systems in chemical and biotechnological separations, in: A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre (Eds.), *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press. (2009) 709–739.
- [196] F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, J. Sapag, Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method, *Minerals Engineering*. 18 (2005) 33–40.
- [197] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM), *Desalination* 194 (2006) 69–80.
- [198] M.S. Gasser, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 610–615.
- [199] B. Sengupta, R. Sengupta, N. Subrahmanyam, Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions, *Hydrometallurgy* 84 (2006) 43–53.
- [200] R. Sabry, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin. Removal of lead by an emulsion liquid membrane. Part I. *Desalination*, 212 (2007) 165-175.
- [201] M.A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi. Extraction of metal ions by ELM separation technology. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33 (2012) 346-356.
- [202] R. K. Goyal, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim. Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]⁺[NTf₂]⁻ as stabilizer and TOMAC as extractant. *Desalination*, 278 (2011) 50-56.
- [203] F. Goodarzi, S. Zendejboudi, A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 97 (2019) 281–309.
- [204] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, H. Mohamed, H. Samar, Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane Part 2. Permeation and stripping, *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 231–238.

- [205] K. Anarakdim, G. Gutie´rrez, N. Cambiella, O. Senhadji-Kebiche, M. Matos, Green emulsified liquid membrane for hexavalent chromium extraction: formulation and process optimization, *Chemical Engineering & Technology*. 44 (2021) 1–10.
- [206] M.A. Mohammed, W.O. Noori, H.A. Sabbar, Application of Emulsion Liquid Membrane Process for Cationic Dye Extraction. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 21 (2020) 39-44.
- [207] N.Q. Jaber, A.A. Mohammed, Q. Nasir, Emulsion Liquid Membrane for Pesticides Removal from Aqueous Solution: Emulsion Stability, Extraction Efficiency and Mass Transfer Studies. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering* 24 (2023) 1 – 10.
- [208] R.A. Kumbasar, and O. Tutkun, Separation of cobalt and nickel from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier. *Desalination* 224 (2008) 201–208.
- [209] R.N.R. Suleiman, N. Othman, N.A.S. Amin, Recovery of ionized nanosilver by emulsion liquid membrane process and parameters optimization using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 3339-3349.
- [210] A.L. Ahmad, N.D. Zaulkiflee, A. Kusumastuti, M.M.H. Shah Buddin, Removal of acetaminophen from aqueous solution by emulsion liquid membrane: emulsion stability study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58 (2018) 713–719.
- [211] P. Ghorbanpour, M. Jahanshahi, Removal of zinc by emulsion liquid membrane using lecithin as biosurfactant, *Journal of Dispersion Science and Technology*. 43 (2022) 2218–2226.
- [212] M.A. Hasan, Y.T. Selim, K.M. Mohamed, Removal of Chromium from Aqueous Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane. *Journal of Hazardous Materials*. 168 (2009) 1537–1541.
- [213] S. Datta, P. K. Bhattacharya, N. Verma, Removal of Aniline from Aqueous Solution in a Mixed Flow Reactor Using Emulsion Liquid Membrane. *Journal of Membrane Science* 226 (2003) 185–201.
- [214] N.D. Zaulkiflee, A.L. Ahmad, J. Sugumaran, N.F.C. Lah, Stability study of emulsion liquid membrane via emulsion size and membrane breakage on acetaminophen removal from aqueous solution using TOA. *ACS Omega* 5 (2020) 23892-23897.
- [215] I. Salahshoori, A. Seyfaee, A. Babapoor, I. Cacciotti, Recovery of manganese ions from aqueous solutions with cyanex 272 using emulsion liquid membrane technique: a design of experiment study, *Journal of Sustainable Metallurgy*. 7 (2021) 1074–1090.
- [216] A.A. Mohammed, M.A. Atiya, M.A. Hussein, Removal of antibiotic tetracycline using nano-fluid emulsion liquid membrane: Breakage, extraction and stripping studies, *Colloids Surface A* 595 (2020) 124680.
- [217] A.J. Shere, H.M. Cheung, Effect of preparation parameters on leakage in liquid surfactant membrane systems, *Separation Science and Technology*. 23 (1988) 687–701.
- [218] M.B. Rosly, N. Jusoh, N. Othman, H. Abdul Rahman, R.N.R. Sulaiman, N.F.M. Noah, Stability of emulsion liquid membrane using bifunctional diluent and blended nonionic

surfactant for phenol removal. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 148 (2020) 107790.

- [219] F. Valenzuela, J. Auspont, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag, Use of a surfactant liquid membrane contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent. *Chemical Engineering Research and Design*, 83 (2005) 247–255.
- [220] J. Draxler, R. Marr, Emulsion liquid membranes part I: Phenomenon and industrial application Flüssig - membran - permeation teil I: Verfahrensprinzip und industrielle anwendung, *Chemical Engineering and Processing: Process intensification* 20 (1986) 319–329.
- [221] H.K. Admawi, A.A. Mohammed, A comprehensive review of emulsion liquid membrane for toxic contaminants removal: An overview on emulsion stability and extraction efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11 (2023) 109936.
- [222] M. Chabni, H. Bougherra, H. Lounici, T. Ahmed-Zaid, J.P. Canselier, J. Bertrand, Evaluation of the Physical Stability of Zinc Oxide Suspensions Containing Sodium Poly-(acrylate) and Sodium Dodecylsulfate. *Journal of Dispersion Science and Technology*; 32 (2011)1786–1798.
- [223] S. Desplanques, F. Renou, M. Grisel, C. Malhiac, Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids* 27 (2012) 401-410.
- [224] A. Nesterenko, A. Drelich, H. Lu, D. Clause, I. Pezron, Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 457 (2014) 49–57.
- [225] R.P.S. Rathore, R.K. Nema, Formulation and Estimation of Rheological Parameters of Topical Gels of Ketoprofen. *Research Journal of Pharmaceutical Dosage Forms and Technology* 1 (2009) 226-228.
- [226] M.K. Babu, K.V. Subhashini, N. Aruna, T.E.G.K. Murthy, Rheological Studies of Gum Karaya (*Sterculia urens*) and Gum Kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): Tree Gums of India. *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 4 (2011) 775-778.
- [227] V. K. Sahu, A. Mishra, N. Sharma, P.K. Sahu, Sh. A. Saraf, Physical Rheological and Cell Viability Study of Some Selected Plant Polysaccharides. *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 10 (2017) 227-232.
- [228] H.J. Perera, Removal of Acid Orange 7 Dye from Wastewater: Review. *International Journal of Waste Resources*. 9 (2019) 367.
- [229] S. Chaouchi, O. Hamdaoui, Extraction of endocrine disrupting compound propyl paraben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 296–305.
- [230] N. Benyahia, N. Belkhouche, J.Å. Jönsson, Comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi(III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (2014) 1756–1766.

- [231] A. Benderrag, M. Djellali, B. Haddou, M. Daaou, B. Bounaceur, Experimental design and RSM on the recovery of Ni (II) ions by ELM using TX-100 as a biodegradable surfactant, *Environmental Technology* 2 (2020) 1756-1766.
- [232] H. Duan¹, et al., Simultaneous separation of copper from nickel in ammoniacal solutions using supported liquid membrane containing synergistic mixture of M5640 and TRPO, *Chemical Engineering Research and Design* .117 (2017) 460–471.
- [233] F. Nakashio, M. Goto, M. Matsumoto, J. Irie, K. Kondo, Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes — development of new surfactants, *Journal of Membrane Science* 38 (1988) 249-260.
- [234] N. Ghaemi, F. Darabi, M. Falsafi, Dye removal from water using emulsion liquid membrane: Effect of alkane solvents on efficiency. *Membrane and Water Treatment* 10 (2019) 361-372.
- [235] S.A.M. Fathi, M.R. Yaftian, A. Kargari, D. Matt, Emulsion liquid membrane pertraction of L-cysteine from sodium chloride aqueous solutions mediated by a narrow rim phosphorylated cone-shaped calix [4] arene. *Journal of the Iranian Chemical Society* 9 (2012) 783–789.
- [236] N. Jusoh, O. Norasikin, N.A. Nasruddin, Emulsion liquid membrane technology in organic acid purification, *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 20 (2016) 436 – 443.
- [237] N. Othman, R.N.R. Sulaiman, H.A. Rahman, N.F.M. Noah, N. Jusoh et M. Idroas, Simultaneous extraction and enrichment of reactive dye using green emulsion liquid membrane system. *Environmental Technology* 40 (2018) 1476-1484.
- [238] H. Elham, Y.M. Reza, Selective Emulsion Liquid Membrane Extraction of Cu (II) Mediated by a Schiff Base Ligand. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40 (2021) 2008-2018.
- [239] K.M. Moftakhar, L. Habibi, M. R. Yaftian, Selective and Efficient Ligandless Water-in-Oil Emulsion Liquid Membrane Transport of Thorium (IV) Ions. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 35 (2016) 125-134.
- [240] M.T.A. Reis, O.M.F Freitas, L.M Ferreira, J.M.R Carvalho, Extraction of 2-(4-hydroxyphenyl) ethanol from aqueous solution by emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science* 269 (2006) 161–170.
- [241] A.A. Yadaw, S.M. Khopkar, Liquid–liquid extraction of lead (II) with tributyl phosphate. *Talanta*, 18 (1971) 833.
- [242] S.A.M. Fathi, M.R. Yaftian, A. Kargari, Water-In-oil Emulsion Liquid Membrane Transport of L-Cysteine. *Separation Science and Technology* 48 (2013) 105–112.
- [243] S. Venkatesan, K. Meera, Removal of copper and zinc from aqueous solutions and industrial effluents using emulsion liquid membrane technique; Asia-pacific. *Journal of Chemical Engineering* 3 (2008) 387-399.
- [244] S. Kulkarni, P. Mukhopadhyay, K., Bellary Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process. *Hydrometallurgy* 64 (2002) 49-58.

- [245] H. Roberts, K. Thomas, The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment* 356 (2006) 143-153.
- [246] M.T.A. Reis, O.M.F. Freitas, S. Agarwal, L.M. Ferreira, R.C. Ismael, R. Machado, J.M.R. Carvalho, Removal of phenols from aqueous solutions by emulsion liquid membranes. *Journal Hazardous Material*, 192 (2011) 986– 994.
- [247] N. Benyahia, Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, thèse de doctorat, université Tlemcen (2015).
- [248] T. Kaghazchia, A. Kargaria, R. Yegania, A. Zareb, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier. *Journal of Desalination* 190 (2006) 161–171.
- [249] A. Dâas, O. Hamdaoui, Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 360-368.