# Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants

Moamer Ehtash

▶ **To cite this version:**

Moamer Ehtash. Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants. Autre [cond-mat.other]. INSA de Rouen, 2011. Français. NNT : 2011ISAM0010 . tel-00635855

**HAL Id: tel-00635855**

**https://theses.hal.science/tel-00635855**

Submitted on 26 Oct 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE ROUEN

# THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

Discipline : Physique-Mécanique

Spécialité : Génie des Procédés

par

Moamer EHTASH

# PURIFICATION DES EAUX POLLUEES PAR DU PHENOL DANS UN PERTRACTEUR A DISQUES TOURNANTS

Soutenue publiquement le lundi 11 juillet 2011

Composition du jury :

| | |
|---|---|
| Rapporteurs | M. KARSHEVA, UTCM Sofia (Bulgarie) |
| | K. DIMITROV, Polytech'Lille |
| Examinateurs | S. ALEXANDROVA, ENSGTI, Pau |
| | J.C. BUVAT, INSA de Rouen |
| | V. ROLLET, Université de Caen |
| Président du jury | B. TAOUK, INSA de Rouen |
| Directeur de thèse | A. SABONI, Université de Pau et des pays de l'Adour |
| Co-Directeur de thèse | M.C. FOURNIER-SALAUN, Université de Rouen |

# ***Remerciements***

*J'adresse tout d'abord mes remerciements, bien évidement, à Monsieur Abdellah SABONI pour m'avoir proposé ce sujet de thèse au sein du laboratoire LSPC, et de l'attention qu'il a porté à mon travail. Au cours de ces années de travail, il m'a permis malgré sa distance géographique de me conseiller dans mes travaux de recherche ainsi que pour l'écriture de ce manuscrit.*

*Je remercie également Madame Marie-Christine FOURNIER-SALAUN pour son aide précieuse et son soutien permanent tout au long de ces années. Je la remercie également pour m'avoir conseillée, encouragée et soutenue tout au long de la thèse avec patience et disponibilité. Ainsi que la confiance qu'elle a pu m'accorder.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame Maria KARSHEVA (Université of Chemical Technology and Metallurgy) à Sofia et Monsieur Krasimir DIMITROV, MCF-HDR (à l'université des Sciences et Technologies Polytech'Lille) pour l'intérêt qu'ils ont portés à cette thèse en acceptant d'en être les rapporteurs ; ainsi que Madame Silvia ALEXANDROVA, Professeur à l'université de Pau et des pays de l'Adour, Monsieur Jean-Christophe BUVAT, Professeur ENSAM à l'INSA de Rouen, Madame Véronique ROLLET, MCF à l'université de Caen et Monsieur Béchara TAOUK, Professeur à l'INSA de Rouen pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie du jury de thèse.*

*Merci à l'ensemble des acteurs du laboratoire en particulier Jean-Pierre HEBERT et Alain CRESSENT pour leur aide qui a contribué au bon déroulement des expérimentations. Je n'oublie pas Sylvie POUBELLE et Giovanna DELAMARE pour leur bonne humeur. Et je tiens également à remercier l'intégralité des membres du laboratoire ainsi que tous les thésards qui ont pu y séjournés, pour leur sympathie et leur accueil.*

*Enfin, je tiens à remercier l'état libyen pour le financement qu'il m'a apporté tout au long de ces années de thèse.*

*A mes parents,*

*A Noiji,*

*A mes enfants,*

*A tous ceux qui m'ont nourri de leur savoir.*

**Résumé**

Ce travail se situe dans le cadre des recherches du laboratoire sur un procédé d'extraction et desextraction, qui implique trois phases liquides, deux phases aqueuses et une phase organique. La faisabilité d'un tel procédé passe par le choix de la phase organique et par l'étude des équilibres mis en jeu lors du processus d'extraction.

Le principal objectif concerne : la récupération et la concentration de phénol contenu dans une solution aqueuse, en utilisant un pertracteur à disques tournants alternatifs en régime batch, semi-batch et continu. Par un mécanisme du transfert de matière entre les phases, le phénol passe de la phase aqueuse d'alimentation vers la phase organique puis de la phase organique vers la phase aqueuse réceptrice.

La faisabilité de la méthode est testée en mode fermé. Nous étudions l'influence de certains paramètres : tels que la concentration du phénol, la variation de pH de la phase d'alimentation, la vitesse de rotation des disques et le volume de la phase organique, sur l'évolution du transfert du phénol entre les phases. Une solution aqueuse à pH 2, ayant une concentration en phénol égale à 50, 100 ou 300 $mg.L^{-1}$, est mise en contact avec de l'huile de colza, qui est elle-même en contact avec une solution aqueuse à pH 13. Les résultats montrent qu'au bout de six heures de fonctionnement, 70% à 99% du phénol contenu initialement dans la solution aqueuse à pH 2, se trouve dans la phase aqueuse à pH 13.

Afin de récupérer et de concentrer le phénol dans la phase réceptrice, nous avons réalisé des expériences dans le pertracteur fonctionnant en mode semi-ouvert et en mode ouvert.

En système semi-ouvert, l'influence de trois paramètres est étudiée : la concentration initiale de phénol, la vitesse de rotation des disques et le débit de la phase d'alimentation. En système ouvert, seul l'influence du débit à la phase aqueuse est analysée.

Enfin, grâce à la modélisation basée sur la théorie du double film, nous avons estimé l'ordre de grandeur des coefficients de transferts de matière partiels pour différentes vitesses de rotation en système fermé.

**Mots-clés**

Pertraction ; Membrane liquide volumique ; Transfert de matière ; Disques tournants alternatifs ; Huile de colza ; Phénol ; Modélisation

**Abstract**

This work is focused on a pertraction process, coupling extraction and stripping steps in the same apparatus and involving three liquid phases, two aqueous phases and one organic phase. The process feasibility requires the choice of a appropriate organic phase (membrane) and a phase equilibria studies.

The main objective was recovery and concentration of phenol contained in dilute aqueous solutions using a rotating discs pertractor in batch, semi-batch and continuous mode. The phenol is transferred from the feed phase (aqueous phase) through the membrane (organic phase) in the receiving phase (aqueous phase).

The feasibility of the method is tested in a batch system. We studied the influence of some parameters such as the phenol concentration, the feed pH, the discs rotational speed and the volume of the organic phase. An aqueous solution at pH 2 (feed) with a phenol concentration equal to 50, 100 and 300 $mg.L^{-1}$, is placed in contact with rapeseed oil (liquid membrane), that is itself in contact with an aqueous solution at pH 13 (receiving phase). The obtained results show that after 6 hours, 70% to 99% of phenol initially contained in the aqueous solution at pH 2, is transferred in the aqueous phase at pH 13.

To concentrate phenol in the receiving phase, we performed experiments in semi-batch and continuous mode.

In semi-batch system, the influence of three parameters is studied: the feed concentration, the discs rotation speed and the feed flowrate. In open system, (continuous mode), only the influence of the aqueous phases flowrates is analyzed.

Finally, using mass transfer model based on a double film theory, we estimate the partial mass transfer coefficients for three phases at different rotation speeds in batch system.

**Keyword**

Pertraction ; Bulk liquid membrane ; Mass transfer ; Alternative rotating discs contactor ; Rapeseed oil ; Phenol ; Modeling

# SOMMAIRE

**INRODUCTION GENERALE** ..... **1**

**CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LE PHENOL ET LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LE CONTENANT** ..... **5**

**1.1 INTRODUCTION** ..... **6**

**1.2 PROPRIETES DU PHENOL** ..... **6**

1.2.1 Propriétés oxydantes ..... 7

1.2.2 Propriétés acido-basique ..... 7

**1.3 TOXICITE ET ECOTOXICITE DU PHENOL** ..... **8**

**1.4 LES METHODES DE PRODUCTION DU PHENOL** ..... **10**

**1.5 LES DIFFERENTES VOIES D'UTILISATION DU PHENOL ET LES EFFLUENTS PHENOLES** ..... **12**

**1.6 ETAT DE L'ART SUR LE TRAITEMENT DES SOLUTIONS PHENOLEES** ..... **12**

1.6.1 Les techniques destructives ..... 13

1.6.1.1 Les réactions d'oxydation ..... 13

1.6.1.2 Les réactions photocatalytiques ..... 15

1.6.1.3 Le traitement biologique ..... 16

1.6.2 Les techniques non destructives ..... 18

1.6.2.1 L'adsorption ..... 19

1.6.2.2 L'extraction liquide-liquide ..... 20

1.6.2.3 La séparation par membranes ..... 21

a) Généralités ..... 21

b) La séparation par ultrafiltration ..... 21

c) La pervaporation ..... 23

**1.7 CONCLUSION** ..... **23**

**CHAPITRE 2: LA SEPARATION A L'AIDE DE MEMBRANES LIQUIDES (LA PERTRACTION)** ..... **24**

**2.1 INTRODUCTION** ..... **25**

**2.2 PRINCIPE DE LA PERTRACTION** ..... **26**

**2.3 APPLICATIONS** ..... **27**

**2.4 COMPARAISON DE LA PERTRACTION AVEC DES TECHNIQUES DE SEPARATION CLASSIQUES** ..... **27**

2.4.1 Comparaison avec la séparation par membranes solides ..... 27

2.4.2 Comparaison avec l'extraction liquide-liquide ..... 29

**2.5 ORGANISATION DES SYSTEMES LIQUIDES TRIPHASIQUES** ..... **30**

2.5.1 Doubles émulsions (Double Emulsion Membranes, DEM) ..... 30

2.5.2 Membranes supportées (Supported Liquid Membranes, SLM) ..... 32

2.5.3 Membranes volumiques (Bulk Liquid Membranes : BLM) ..... 33

**2.6 LE PRINCIPE DE LA PERTRACTION A DISQUES TOURNANTS (RFP)** ..... **37**

**2.7 LA PERTRACTION DU PHENOL** ..... **39**

**2.8 CONCLUSION** ..... **42**

**CHAPITRE 3: PARTIE EXPERIMENTALE** ..... **43**

**3.1 INTRODUCTION** ..... **44**

**3.2 LE CONTACTEUR A DISQUES TOURNANTS** ..... **44**

3.2.1 Description du contacteur ..... 44

3.2.2 Les caractéristiques du contacteur ..... 46

3.2.3 Les modes de fonctionnement ..... 46

3.2.4 Les caractéristiques du matériels utilisés ..... 46

3.2.4.1 Le moteur ..... 46

3.2.4.2 Les engrenages ..... 47

3.2.4.3 Les pompes ..... 47

**3.3 LE CHOIX DE LA MEMBRANE LIQUIDE** ..... **47**

3.3.1 Les propriétés requises pour la membrane ..... 47

3.3.2 Les études antérieures ..... 48

**3.4 LES PRODUITS CHIMIQUES** ..... **50**

**3.5 METHODES ANALYTIQUES** ..... **51**

3.5.1 La mesure du pH ..... 51

3.5.2 La détermination de la concentration de phénol ..... 51

**3.6 ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE** ..... **52**

3.6.1 Le mode opératoire ..... 52

3.6.2 Résultats obtenus à pH 7 ..... 53

3.6.3 Résultats obtenus à pH 13 ..... 54

3.6.4 Discussion et choix de la membrane liquide ..... 54

3.6.5 Résultats complémentaires obtenus avec l'huile de colza1 ..... 55

3.6.6 Résultats complémentaires obtenus avec l'huile de colza2 ..... 56

**3.7 MECANISME DE TRANSPORT AUX INTERFACES** ..... **57**

**CHAPITRE 4: PERTRACTION DU PHENOL** ..... **59**

**4.1 ETUDE EN SYSTEME FERME** ..... **60**

4.1.1 Mode opératoire ..... 60

4.1.2 Influence de la concentration du phénol, en utilisant l'huile de colza1 ..... 64

4.1.3 Influence de la vitesse de rotation des disques, en utilisant l'huile de colza1 ..... 66

4.1.4 Influence du volume de phase organique, en utilisant l'huile de colza1 ..... 70

4.1.5 Influence du pH de la solution initiale de phénol, en utilisant l'huile de colza1 ..... 76

4.1.6 Influence de la concentration du phénol, en utilisant l'huile de colza2 ..... 80

4.1.7 Influence de la vitesse de rotation des disques, en utilisant l'huile de colza2 ..... 82

4.1.8 Influence du volume de phase organique, en utilisant l'huile de colza2 ..... 83

4.1.9 Influence du pH de la solution initiale de phénol, en utilisant l'huile de colza2 ..... 85

4.1.10 Comparaison des résultats obtenus avec les deux huiles de colza ..... 87
4.1.10.1 Comparaison des résultats des essais 1 à 3 avec les essais 18 à 20 ..... 87
4.1.10.2 Comparaison des résultats des essais 9, 10 avec les essais 21, 22 ..... 88
4.1.10.3 Comparaison des résultats de l'essai 11 avec l'essai 23 ..... 90
4.1.10.4 Comparaison des résultats de l'essai 14 avec l'essai 24 ..... 91
4.1.10.5 Comparaison des résultats de l'essai 6 avec l'essai 25 ..... 92
4.1.11 Conclusion ..... 94
**4.2 ETUDE EN SYSTEME SEMI-OUVERT ..... 94**
4.2.1 Mode opératoire ..... 94
4.2.2 Influence de la concentration du phénol ..... 96
4.2.3 Influence de la vitesse de rotation des disques ..... 97
4.2.4 Influence du débit de la phase d'alimentation ..... 99
4.2.5 Conclusion ..... 100
**4.3 ETUDE EN SYSTEME OUVERT ..... 101**
4.3.1 Mode opératoire ..... 101
4.3.2 Influence du débit des phases aqueuses ..... 102
4.3.3 Conclusion ..... 103
**4.4 CONCLUSION ..... 103**
**CHAPITRE 5: DETERMINATION DES PARAMETRES DU TRANSFERT DE MATIERE PAR MODELISATION ..... 105**
**5.1 INTRODUCTION ..... 106**
**5.2 PRESENTATION DES MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE A UNE INTERFACE ..... 107**
5.2.1 Le modèle du double film ..... 107
5.2.2 Le modèle de la pénétration de Higbie ..... 108
5.2.3 Le modèle du renouvellement de surface ..... 108
**5.3 APPLICATION DU MODELE DU DOUBLE FILM EN MODE FERME ..... 109**
5.3.1 Les hypothèses ..... 109
5.3.2 Les équations du modèle ..... 110
5.3.3 Détermination des paramètres ..... 112
5.3.4 Les résultats ..... 112
5.3.5 Détermination d'une corrélation entre des nombres adimensionnels ..... 116
**5.4 CONCLUSION ..... 118**
**CHAPITRE 6: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES ..... 120**
**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 123**
**LES ANNEXES ..... 140**
**ANNEXE 1 ..... 141**

**ANNEXE 2** ..... **143**
**ANNEXE 3** ..... **145**
**ANNEXE 4** ..... **151**
**ANNEXE 5** ..... **153**
**ANNEXE 6** ..... **155**
**ANNEXE 7** ..... **159**

## Liste des figures :

*Figure 1.1 : Structure de la molécule de phénol.* ..... 6
*Figure 1.2 : stabilité ion phénolate.* ..... 7
*Figure 1.3 : Oxydation du cumène.* ..... 11
*Figure 1.4 : Décomposition de l'hydropéroxyde de cumyle.* ..... 11
*Figure 1.5 : Schéma de principe de l'ultrafiltration micellaire.* ..... 22
*Figure 2.1 : Système triphasique de pertraction.* ..... 26
*Figure 2.2 : Mécanisme de transfert dans des systèmes avec des « transporteurs mobiles »* ..... 28
*Figure 2.3 : Principe d'une membrane liquide émulsionnée (double émulsion).* ..... 31
*Figure 2.4 : Principe des membranes liquides supportées.* ..... 33
*Figure 2.5 : Cellule type pont de Schulmann.* ..... 34
*Figure 2.6 : Contacteur de type cylindre rotatif.* ..... 34
*Figure 2.7 : Schéma d'une cellule diffusionnelle (Gawronski et Religa, 2007).* ..... 34
*Figure 2.8 : Schéma d'une cellule diffusionnelle (Yilmaz et al., 2008).* ..... 34
*Figure 2.9 : Membrane liquide ; a : phase d'alimentation ;* ..... 35
*Figure 2.10 : Contacteurs à films liquides.* ..... 36
*Figure 2.11 : Pertracteur à disques alternatifs tournants à deux étages 1. corps de l'appareil; 2. compartiments pour les solutions aqueuses; 3, 3'. communication entre les compartiments; 4. disques tournants.* ..... 38
*Figure 3.1 : Schéma du contacteur à disques tournants muni de deux étages.* ..... 45
*Figure 3.2 : photographies du contacteur à disques tournants.* ..... 45
*Figure 3.3 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol et de la phase organique (le pH de la phase d'alimentation est maintenu à 7).* ..... 53
*Figure 3.4 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol et de la phase organique (le pH de la phase aqueuse est maintenu à 13).* ..... 54
*Figure 3.5 : Evolution du coefficient de partage m en fonction du pH (concentration initiale de phénol : 100 mg.$L^{-1}$).* ..... 55
*Figure 3.6 : Coefficient de partage du phénol à différentes températures.* ..... 56
*Figure 3.7 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol (le pH de la phase d'alimentation est maintenu à 2).* ..... 56
*Figure 3.8 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol (le pH de la phase réceptrice est maintenu à 13).* ..... 57
*Figure 4.1 : schéma du contacteur fonctionnant en mode fermé.* ..... 60
*Figure 4.2 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, N=1 tr.$min^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 1 à 3).* ..... 64
*Figure 4.3 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, N=1 tr.$min^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 1 à 3).* ..... 65

*Figure 4.4 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans les trois phases A, R et M (pH 2, pH=13, N=1 tr.min$^{-1}$, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 3).* ..... 66

*Figure 4.5 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 7, pH 12, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 4 et 5).* ..... 67

*Figure 4.6 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 7, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 à 8).* ..... 67

*Figure 4.7 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 9, 2 et 10).* ..... 68

*Figure 4.8 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 12, pH 7, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 4 et 5).* ..... 69

*Figure 4.9 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 7, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 à 8).* ..... 69

*Figure 4.10 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 9, 2 et 10).* ..... 70

*Figure 4.11 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 2 et 11).* ..... 71

*Figure 4.12 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 10 et 12).* ..... 71

*Figure 4.13 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 7, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 8 et 13).* ..... 72

*Figure 4.14 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=0,5 tr.min$^{-1}$ : essais 14 et 15).* ..... 72

*Figure 4.15 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 3, 16 et 17).* ..... 73

*Figure 4.16 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 2 et 11).* ..... 73

*Figure 4.17 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 10 et 12).* ..... 74

*Figure 4.18 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 8 et 13).* ..... 74

*Figure 4.19 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=0,5 tr.min$^{-1}$ : essais 14 et 15).* ..... 75

*Figure 4.20 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 3, 16 et 17).* ..... 75

*Figure 4.21 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase organique (pH 2 et 13, N=1 tr.min$^{-1}$ et $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ : essai 3, 16 et 17).* ..... 76

*Figure 4.22 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 et 9).* ..... 77

*Figure 4.23 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 7 et 2).* ..... 77
*Figure 4.24 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1.5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 8 et 10).* ..... 78
*Figure 4.25 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 7 ou pH 2 et pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 et 9).* ..... 79
*Figure 4.26 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 7 ou pH 2 et pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 7 et 2).* ..... 79
*Figure 4.27 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 7 ou pH 2 et pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1.5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 8 et 10).* ..... 80
*Figure 4.28 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 18 à 20).* ..... 81
*Figure 4.29 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 18 à 20).* ..... 81
*Figure 4.30 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans les phases A, R et M (pH 2 et pH=13, N=1 tr.min$^{-1}$, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 20).* ..... 82
*Figure 4.31 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21, 19 et 22).* ..... 83
*Figure 4.32 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21, 19 et 22).* ..... 83
*Figure 4.33 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 19 et 23).* ..... 84
*Figure 4.34 : Evolution t emporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 19 et 23).* ..... 84
*Figure 4.35 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase organique (pH 2 et 13, N=1 tr.min$^{-1}$ et $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ : essai 19 et 23).* ..... 85
*Figure 4.36 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21 et 25).* ..... 86
*Figure 4.37 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 2, pH 7, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21 et 25).* ..... 86
*Figure 4.38 : schéma du contacteur fonctionnant en mode semi-ouvert.* ..... 95
*Figure 4.39 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, N=0,5 tr.min$^{-1}$, Q=1 mL.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 27).* ..... 96
*Figure 4.40 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 27).* ..... 97
*Figure 4.41 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, Q=2 mL.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 28 et 29).* ..... 98

*Figure 4.42 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 28 et 29).* ..... 98
*Figure 4.43 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 28).* ..... 99
*Figure 4.44 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 28).* ..... 100
*Figure 4.45 : schéma du contacteur fonctionnant en mode ouvert.* ..... 101
*Figure 4.46 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 30 à 34).* ..... 102
*Figure 4.47 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$, $Q_R$=1 mL.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 30 à 34).* ..... 103
*Figure 5.1 : Profil de concentration C du soluté i.* ..... 106
*Figure 5.2 : Schématisation du transfert de matière dans un système à trois phases liquides.* ..... 108
*Figure 5.3 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 19).* ..... 113
*Figure 5.4 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 21).* ..... 114
*Figure 5.5 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 22).* ..... 114
*Figure 5.6 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=700 mL : essai 23).* ..... 115
*Figure 5.7 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 24).* ..... 115
*Figure 5.8 : Evolution du logarithme du nombre de Sherwood par rapport au nombre de Schmidt en fonction du logarithme du nombre de Reynolds pour la phase aqueuse ( ♦ : essais 19, 21 et 22).* ..... 117
*Figure 5.9 : Evolution du logarithme du nombre de Sherwood par rapport au nombre de Schmidt en fonction du logarithme du nombre de Reynolds pour la phase organique (● : essais 19, 21, 22).* ..... 118

## Liste des tableaux :

*Tableau 2.1 : Comparaison des différentes techniques de pertraction. ..... 37*

*Tableau 3.1 : Caractéristiques de contacteur. ..... 46*

*Tableau 3.2 : Propriétés physico-chimiques des membranes liquides utilisées dans l'étude, (Handbook of chemistry & physics, 2003-2004). ..... 49*

*Tableau 3.3 : Origine et degré de pureté des produits chimiques utilisés. ..... 50*

*Tableau 4.1 : Paramètres utilisés lors de l'étude en système fermé. ..... 63*

*Tableau 4.2 : Paramètres utilisés lors de l'étude en système semi-fermé. ..... 96*

*Tableau 4.3: Paramètres utilisés lors de l'étude en système ouvert (N=0,5 tr.min$^{-1}$). ..... 102*

*Tableau 5.1: valeurs des coefficients de transfert k et $k_M$. ..... 113*

# Nomenclature de symboles

[s.d] : sans dimension

Lettres latines :

| | |
|---|---|
| a [s.d] : | facteur correctif expérimental |
| A ($\lambda$) : | absorbance à la longueur d'onde $\lambda$ |
| C [$mol.m^{-3}$] : | concentration molaire |
| D [$m^2.s^{-1}$] : | coefficient de diffusion |
| d [m] : | diamètre des disques |
| J [$mol.\ s^{-1}\ m^{-2}$] : | densité de flux |
| k [$m.s^{-1}$] | coefficient partiel de transfert de matière |
| K [$m.s^{-1}$] : | coefficient global de transfert de matière |
| l [cm] : | pas optique |
| m [kg] : | masse |
| m [s.d] : | coefficient de partage, $m = \frac{C^*_{org}}{C^*_{aq}}$ |
| M [$g.mol^{-1}$] : | masse molaire |
| N [$tr.min^{-1}$] : | vitesse de rotation des disques |
| Q [$mL.min^{-1}$] : | débit volumique |
| r [m] : | rayon de l'axe |
| R [m] : | rayon d'un disque |
| Re [s.d] : | nombre de Reynolds, $Re = \frac{u\ d}{\nu}$ |
| S [$m^2$] : | surface de transfert |
| S [$m^2.m^{-3}$] : | surface spécifique d'échange |
| Sc [s.d] : | nombre de Schmidt, $Sc = \frac{\nu}{D}$ |
| Sh [s.d] : | nombre de Sherwood, $Sh = \frac{k\ d}{D}$ |
| t [s] : | durée de vie |
| T [K] : | température |
| u [$m.s^{-1}$] : | vitesse périphérique des disques |

| | |
|---|---|
| $V$ [$m^3$] : | volume de phase |
| $v$ [$m^3.mol^{-1}$] : | volume molaire au point d'ébullition normale |

Lettres grecques :

| | |
|---|---|
| $\varepsilon$ [$cm.L.mg^{-1}$] : | coefficient d'extinction |
| $\lambda$ [nm] : | longueur d'onde |
| $\mu$ [Pa.s] : | viscosité dynamique |
| $\nu$ [$m^2.s^{-1}$] : | viscosité cinématique |
| $\rho$ [$kg.m^{-3}$] : | masse volumique |
| $\varphi$ [s.d] : | paramètre empirique |

Indices :

| | |
|---|---|
| A : | phase d'alimentation |
| aq : | phase aqueuse |
| AM et MA : | relatif à l'interface, phase d'alimentation-phase membranaire |
| calc : | calculé |
| exp : | expérimental |
| i : | espèce chimique |
| M : | membrane |
| org : | phase organique |
| R : | phase réceptrice |
| RM et MR : | relatif à l'interface, phase réceptrice-phase membranaire |
| 0 : | initial |

Exposant :

| | |
|---|---|
| * : | équilibre |

# INRODUCTION GENERALE

La production de déchets dangereux provenant des industries est devenue un grave problème partout dans le monde. Sous la pression des autorités gouvernementales les industriels sont obligés de prendre des mesures pour limiter la quantité et la toxicité des effluents industriels. Ces déchets sont générés par de nombreuses industries telles que la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique, l'industrie chimique… (Kujawski et al., 2004; Rubalcaba et al., 2007). Il est nécessaire de les traiter avant de les rejeter dans l'environnement afin de limiter leurs effets polluants. L'extraction liquide-liquide est une méthode permettant de répondre à cet objectif. Cette technique est basée sur le transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. L'extraction par solvant est utilisée dans le retraitement ou la récupération du cuivre, de l'uranium, du chrome, des substances radioactives et de produits organiques (Teixeira, 2004). La pertraction est une technique de séparation qui utilise une membrane liquide. Elle a été développée vers la fin des années 60 aux Etats-Unis (Li, 1968). C'est une méthode prometteuse pour la séparation et la purification des systèmes complexes (Shen et al., 2006). Les trois phases liquides constituant le système de pertraction, ont des propriétés physico-chimiques différentes. Ce procédé offre la possibilité d'une séparation de certains composés par extraction dans un même contacteur.
La pertraction a connu également une évolution grâce à l'apparition du contacteur à disques tournants. C'est notamment ce contacteur que nous utiliserons pour traiter des solutions contenant du phénol.

Cette thèse s'inscrit comme une contribution à l'étude du traitement des eaux polluées en phénol.

L'objectif de ce travail est :

1. de choisir des membranes liquides permettant l'extraction du phénol qui sera utilisée dans le contacteur.
2. de choisir le pH des solutions aqueuses à utiliser dans le contacteur.
3. d'utiliser le contacteur fonctionnant en modes fermé, semi-fermé et ouvert, afin de constater si le contacteur permet la récupération et la concentration du phénol.
4. de réaliser une étude paramétrique dans le contacteur à disques tournants en système fermé, semi-fermé et ouvert, afin de connaître l'influence des paramètres sur le transfert de phénol.

5. d’estimer un ordre de grandeur des coefficients de transfert dans les phases aqueuse et organique et de valider le modèle utilisé.

Par conséquent, pour atteindre ces objectifs, il est important de faire une étude bibliographique exposée au **premier chapitre** afin de mieux situer notre contribution. Cette synthèse se compose de :

- La toxicité, l’écotoxicité du phénol et de ses dérivés dans le milieu aquatique et du classement par l’Union Européenne.
- L’état de l’art sur les différentes méthodes de traitement des solutions phénolées des eaux chargées en phénol. Deux types de procédés permettent le traitement de solutions phénolées : les techniques destructives et les techniques non destructives.

**Le deuxième chapitre** est consacré à une étude historique de la séparation à l’aide de membrane liquide (la pertraction). Pour cela nous définissons le concept de la pertraction et ses différents types. Nous expliquons également le principe de la pertraction et ses conditions opératoires, en citant des exemples d’applications de cette technique. La pertraction est comparée avec des procédés de séparation classiques, tels que la séparation par membrane solide et l’extraction liquide-liquide. Le principe fonctionnement du pertracteur à disques tournants est décrit.

**Dans le troisième chapitre**, nous décrivons dans un premier temps le contacteur à disques tournants utilisé. Afin de sélectionner la phase organique, une étude des équilibres liquide/liquide est réalisée. Nous déterminons la façon dont le phénol se répartit à l’équilibre entre une phase aqueuse de pH donné et une phase organique. Plusieurs paramètres sont étudiés : le pH de la solution phénolée et la nature des phases organiques. L’influence de la température sur l’équilibre des phases est étudiée.

**Le quatrième chapitre** est consacré à la pertraction du phénol dans le contacteur à disques tournants. Dans ce chapitre, nous montrons que le phénol peut être extrait, en utilisant le pertracteur en mode fermé, en mode semi-fermé et en mode ouvert. La majeure partie des expériences est réalisée dans le pertracteur fonctionnant en mode fermé. Seulement quelques expériences sont effectuées en modes semi-ouvert et ouvert.

Le pertracteur est d'abord utilisé en mode fermé. Nous étudions l'influence de certains paramètres : la concentration du phénol, le pH des phases aqueuses, la vitesse de rotation des disques et le volume de la phase organique, sur l'évolution du transfert du phénol entre les phases. Le mode semi-fermé est ensuite étudié afin de concentrer la solution de phénol. L'influence de la vitesse de rotation des disques, de la variation du débit de la phase d'alimentation et de la concentration initiale de phénol est étudiée. Des essais sont enfin réalisés dans un système ouvert. Seule l'influence du débit de la phase d'alimentation sur le transfert du phénol est étudiée.

**Le cinquième chapitre** est consacré à la modélisation des phénomènes observés afin de déterminer des paramètres de transfert. Les coefficients de transfert convectifs dans les phases, aqueuses et organique, sont estimés. Grâce à la modélisation basée sur la théorie du double film une corrélation de la forme $Sh \propto Re^{0,6}\, Sc^{0,33}$ est proposée pour décrire le transfert en fonction de l'hydrodynamique et les propriétés des phases.

# CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LE PHENOL ET LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LE CONTENANT

## 1.1 INTRODUCTION

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels on le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries.

En 1650 Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique".

Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple (figure 1.1).

Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique.

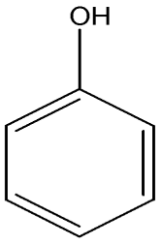



*Figure 1.1 : Structure de la molécule de phénol.*

## 1.2 PROPRIETES DU PHENOL

Le phénol, $C_6H_5OH$, pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à 0,05 $mg.L^{-1}$ (ETSC, 2008; INRS, 2008). Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80 $g.L^{-1}$ à 25°C. Il est très soluble dans de

nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Il est facilement soluble dans l'éther (INRS, 2008).

### 1.2.1 Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800°C et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium… et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène (INRS, 2008).

### 1.2.2 Propriétés acido-basique

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la figure 1.2. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après.

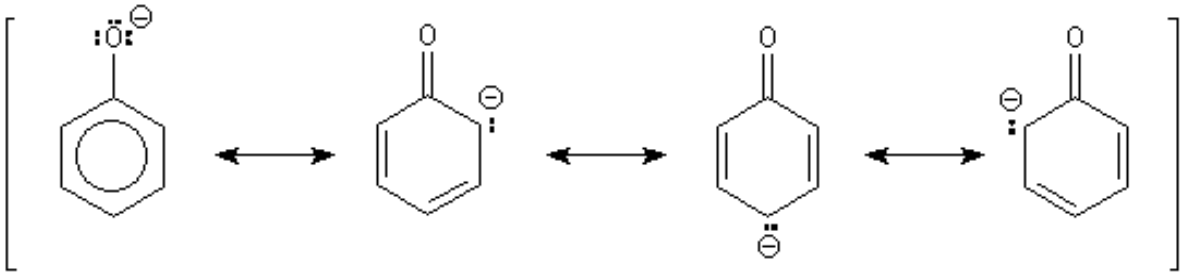


*Figure 1.2 : stabilité ion phénolate.*

Cet acide est toutefois un acide relativement faible; en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. Le pKa du couple phénol/phénolate est 9,9 à 25°C (Handbook of chemistry & physics, 2003-2004), selon

$$\frac{C_{phénolate} \cdot C_{H^+}}{C_{phénol}} = 10^{-9,9} \qquad (1.1)$$

## 1.3 TOXICITE ET ECOTOXICITE DU PHENOL

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaire et nerveux sont également des cibles.

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III (SFC, 2009). La majorité des phénols et de leurs dérivés sont des substances toxiques. Beaucoup d'entre eux sont classés comme des déchets dangereux, et certains d'entre eux sont connus ou soupçonnés d'être cancérogènes. Aussi le phénol est répertorié sur la liste prioritaire des substances dangereuses identifiées par (ATSDR, 2007).

Le phénol est rapidement absorbé lors de son introduction dans l'organisme. L'absorption percutanée d'une solution de concentration égale à 25 $mg.kg^{-1}$ de $^{14}C$-phénol est d'environ 19% pour la peau humaine (INRS, 2008). Après absorption, le phénol se distribue rapidement dans tout l'organisme avec des concentrations supérieures à celle du sérum dans le foie, la rate, les reins et les surrénales (INRS, 2008). Il existe peu de données expérimentales chez les volontaires sains publiées dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques. Une étude a consisté à déposer du phénol de concentrations égales à 2,5-5-10 $g.L^{-1}$ sur les bras de personnes volontaires. Le phénol est absorbé de façon constante pendant une heure avec un flux égal à 0,08 $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ (INRS, 2008). L'application du phénol concentrée sur la peau peut provoquer des lésions cutanées sévères (ATSDR, 2008). Il existe des cas d'intoxications mortelles (Mathieu, 2002). L'ingestion de 5-500 mg, accidentelle ou intentionnelle est mortelle chez les nourrissons et des décès d'adultes apparaissent après l'ingestion de 1-32 g (ATSDR, 2003; Barrios-Martinez et al., 2006).

Les vapeurs sont également toxiques. La valeur limite de la concentration admissible dans l'air est fixée pour la France à 0,0002 $mg.L^{-1}$ (ETSC, 2008). Une quantité importante peut entrer dans la peau quand le corps est en contact avec des vapeurs du phénol. Il est ensuite transformé en d'autres produits chimiques appelés métabolites. La plupart de ces autres produits chimiques quittent le corps sous forme d'urines en quelques jours (INERIS, 2005; INRS, 2008). Lorsque de l'air contenant du phénol est respiré la plupart du phénol va rapidement entrer dans le corps par l'intermédiaire des poumons et donne des signes d'irritation respiratoire avec toux et dyspnée. Un œdème pulmonaire retardé, de mécanisme

non élucidé est habituel (INRS, 1997; ETSC, 2008). Après 6 heures d'exposition à des vapeurs de phénol à des concentrations comprises entre 1,6 et 5,2 $mg.m^{-3}$, le phénol est absorbé de 70 à 80% (INERIS, 2005). Chez l'homme, lors d'une exposition par inhalation à des vapeurs du phénol à des concentrations comprises entre 6 et 20 $mg.m^{-3}$, 60 à 80% de phénol sont absorbés (INRS, 2008). Quand du phénol est inhalé, différents symptômes apparaissent : une soif intense, des vomissements, une respiration profuse, une hypotension, des nausées, des douleurs abdominales, des diarrhées, une hémolyse, une cyanose, des convulsions et dans certain cas, un coma (ETSC, 2008). Il existe une étude récente de l'exposition par inhalation des animaux au phénol (ATSDR, 2009), Dans cette étude, des rats ont respiré seulement de façon intermittente des concentrations allant jusqu'à 0,103 $mg.L^{-1}$ pendant 2 semaines. Aucune altération macroscopique ou microscopique des tissus et des organes principaux, y compris la cavité nasale n'est constatée. D'autres études chez l'animal montrent que l'exposition au phénol contenu dans l'air peut causer une pneumonie, des altérations morphologiques du myocarde, du foie et des reins (ATSDR, 2009). De plus, des animaux exposés à de fortes doses meurent en 5 à 150 minutes (INRS, 2008).

Les études sur le phénol et ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie aquatique (Pan et Kurumada, 2008). Le phénol présent dans l'environnement conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Il peut notamment modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses (Babich et Davis, 1981; Huang et al., 2007). De plus, le phénol présent dans l'eau ou dans des aliments entre rapidement dans l'organisme par le tube digestif. Il est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus et exerce une action corrosive. Les organes cibles sont le cerveau et les reins (INERIS, 2005).

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel.

La faune et la flore sont les principales cibles des effluents industriels contenant du phénol. Le phénol est un produit répandu et très toxique dans l'eau, des polluants du sol et la vie aquatique. Les composés phénoliques sont solubles dans l'eau et très mobiles et sont donc susceptibles d'atteindre sources d'eau potable en aval des rejets, où, même à faibles concentrations, ils peuvent causer de graves odeur et un goût désagréables et posent des

risques pour les populations même à une faible concentration (Adak et Pal, 2006; Huang et al., 2008). USEPA recommande une limite maximale autorisée de 0,001 $mg.L^{-1}$ (Mohanty et al., 2005). La limite générale norme de rejet des effluents du phénol est de 0,05 $mg.L^{-1}$, avant d'être déversés dans les cours d'eau (Mohanty et al., 2005 a). L'Organisation mondiale de la Santé a donc limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 0,001 $mg.L^{-1}$ (Barrios-Martinez et al., 2006). L'Union Européenne impose une concentration totale du phénol inférieure à 0,0005 $mg.L^{-1}$ dans l'eau potable (Jiang et al., 2003). En France la concentration en phénols, doit être inférieure ou égale à 0,1 $mg.L^{-1}$ (SPDD). Les expositions au phénol peuvent être nombreuses : soit au contact de milieux naturels, soit en consommant de l'eau ou une denrée alimentaire contaminée, soit en utilisant des produits de consommation contenant du phénol (Vasu, 2008). La bioaccumulation du phénol d'une concentration de 2 $mg.L^{-1}$ ou plus dans l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons et des concentrations entre 10 et 100 $mg.L^{-1}$ entraînent la disparition de la vie aquatique dans les 96 heures (Huang et al., 2007; Huang et al., 2008). Lorsque cet effluent est rejeté dans l'environnement sans traitement préalable, il provoque de graves dommages par contamination du sol, de la surface et des eaux. Des législations ont donc été mises en place pour réguler la teneur en phénol des eaux résiduaires. Ainsi, pour l'Agence de Protection Environnemental des Etats-Unis, la limite maximale acceptable de la concentration du phénol dans les eaux usées est estimée à moins de 1 $mg.L^{-1}$ (Huang et al., 2007; Huang et al., 2008) afin de protéger la santé humaine contre les effets toxiques potentiels causés par l'exposition au phénol. Cependant le phénol est rapidement métabolisé par les poissons et ces résultats indiquent une rétention de certains métabolites du phénol (INERIS, 2005).

### 1.4 LES METHODES DE PRODUCTION DU PHENOL

Bien que le phénol présent dans l'environnement peut-être extrait des goudrons ou des eaux résiduaires des unités de craquage, il est produit en majeure partie de manière synthétique.

Industriellement le phénol est produit par plusieurs méthodes. Un procédé plus ancien consistait à effectuer la fusion alcaline d'un sel d'acide sulfonique (Perrin et Scharff, 1993). Cette réaction nécessite l'utilisation de la soude très concentrée et une température élevée; c'est pourquoi elle est peu utilisée. L'autre méthode est une chloration catalytique suivie

d'une hydrolyse basique du chlorobenzène obtenu **(**Mathieu, 2002; Perrin et Scharff, 1993). Une méthode appelée DOW consiste à oxyder le toluène et à former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante donnant le phénol (Perrin et Scharff, 1993; INERIS, 2005). Cependant la principale méthode de production du phénol est celle mise au point par Hock et Lang en 1944 (Perrin et Scharff, 1993). Elle est exploitée depuis les années 50 (SFC, 2009; Kujawski et al., 2004 a, b). Cette méthode consiste à oxyder le cumène ou l'isopropylbenzène par l'oxygène de l'air à une température comprise entre 90 et 130°C, sous une pression de 5 à 10 bars, en phase liquide et à un pH d'environ 9,5. Elle conduit à former l'hydroperoxyde de cumyle comme indiqué sur la figure 1.3. Plus de 85% de phénol sont produit par cette méthode.

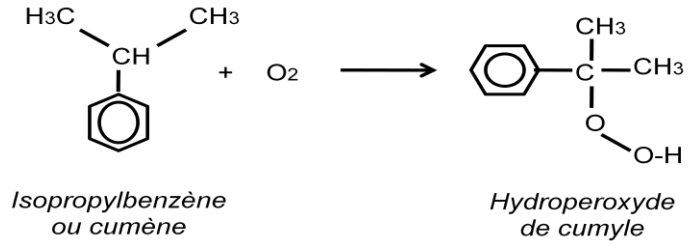



*Figure 1.3 : Oxydation du cumène.*

L'hydroperoxyde de cumyle se décompose à une basse température grâce à un catalyseur acide donnant le phénol et l'acétone, selon :

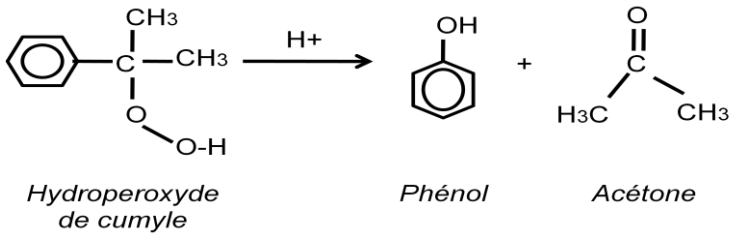



*Figure 1.4 : Décomposition de l'hydropéroxyde de cumyle.*

Dès 1889 le phénol est synthétisé et manufacturé par le groupe BASF. La production mondiale dans les années 1990 est de l'ordre de 3,5 Mt (Perrin et Scharff, 1993). En 2005, la capacité de production mondiale du phénol a atteint 8,8 Mt dont 0,16 Mt produits en France et 2,3 Mt aux USA. En France, le principal producteur est la société NOVACAP, qui en a produit $395.10^3$ t en 2005.

## 1.5 LES DIFFERENTES VOIES D'UTILISATION DU PHENOL ET LES EFFLUENTS PHENOLES

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires afin de synthétiser des résines.

La communauté européenne a utilisé en 2006 environ deux millions de tonnes du phénol (SFC, 2009). Le phénol est utilisé pour produire du Bisphénol A, de l'oxyde de polyphénylène (pour résines epoxy et polycarbonate), des résines phénoliques (matériaux composites) des intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone).

Le phénol est utilisé dans des domaines très variés, tels que la fabrication de médicaments, de produits chimiques, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huiles.

Les phénols sont largement présents dans l'environnement en raison de leur présence dans les effluents de nombreux processus industriels (Huang et al., 2007; Gómez et al., 2008; Moussavi et al., 2009). Chaque année 1,3 tonnes de composés phénoliques sont rejetées par les pays européens (Rubalcaba et al., 2007).

La concentration de phénol dans les eaux résiduaires de l'industrie est importante. Elle est égale à 4 $g.L^{-1}$ dans les effluents d'usines à gaz, à 1-2 $g.L^{-1}$ dans les eaux de gaz à four à coke et à plus de 10-15 $g.L^{-1}$ dans les eaux d'extinction d'ateliers de transformation du lignite. Il est donc primordial de traiter les eaux phénolées.

## 1.6 ETAT DE L'ART SUR LE TRAITEMENT DES SOLUTIONS PHENOLEES

Comme le phénol et ses dérivés sont des produits toxiques et qu'ils ne sont pas biodégradables, ils présentent un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales (ATSDR, 2007) considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs à faible concentration pour les organismes et sont des polluants dangereux en raison de leurs effets nocifs potentiels pour la santé humaine (Huang et al., 2007; Pan et Kurumada, 2008).

Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité de ces produits, un traitement efficace des eaux chargées en phénol doit être réalisé. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

Actuellement les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit, ou récupéré. Les techniques destructives les plus utilisées sont les réactions photocatalytiques (Kidak et Ince, 2007; Melero et al., 2007), les réactions d'oxydation (Balaji et al., 2007; Matta et al., 2008), les réactions biologiques (Moussavi et al., 2009). Les méthodes permettant de récupérer le phénol sont l'adsorption (Adak et Pal, 2006; Mukherjee et al., 2007; Mohanty et al., 2008), les séparations par membrane telles que la pervaporation (Hao et al., 2009), l'ultrafiltration (Lazarova et Boyadzhieva, 2004; Zeng et al., 2008), l'extraction par membrane liquide (Juang et Huang, 2008).

Nous allons présenter brièvement ces deux types de techniques.

### 1.6.1 Les techniques destructives

#### 1.6.1.1 Les réactions d'oxydation

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés aux techniques d'oxydation avancée (TOA). Ces techniques ont connu une évolution rapide. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau. Il a été montré que les TOA peuvent dépolluer l'eau. Le principe des TOA est basé sur la génération d'espèces radicalaires très oxydantes telles que, les radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$, responsables de la dégradation des polluants organiques.

Dans le cas de l'oxydation du phénol, on recense dans la littérature plusieurs méthodes. Nous pouvons citer, la réaction de Fenton-like (Matta et al., 2008), la réaction photo-Fenton, basée sur l'utilisation simultanée de l'eau oxygénée et de rayonnements UV ($H_2O_2$/UV) (Kusic et al., 2006), une réaction d'ozonation (Chedeville et al., 2007), l'utilisation de rayons ultraviolets ou d'ultrasons (Kidak et Ince, 2007) et l'oxydation électrochimique (Balaji et al., 2007). D'autres auteurs utilisent des faisceaux d'électrons afin d'obtenir des impulsions de taux d'oxydation élevé par génération de radicaux libres (principalement radicaux hydroxyles), pour lutter efficacement contre les polluants organiques.

Nous choisissons de décrire le Procédé Fenton classique qui aboutit à la génération de radicaux hydroxyles pour dégrader le phénol.

La réaction de Fenton (Fenton-like), a fait l'objet de nombreuses recherches au siècle dernier dans le domaine du traitement d'eau (Kusic et al., 2006; Aguiar et Ferraz, 2007). Son avantage est d'utiliser un oxydant non toxique comme le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$, qui est sous forme liquide et bon marché. La réaction a lieu en milieu homogène en présence d'un catalyseur dans le but d'améliorer le processus d'oxydation. Une étude a été réalisée par Matta (Matta et al., 2008) en utilisant une solution aqueuse contenant du phénol de concentration 50 $mg.L^{-1}$ en milieu neutre. Les radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ sont générés par le processus d'oxydation Fenton qui utilise un mélange d'ions ferreux-ferrique pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$. La catalyse est réalisée en utilisant du chlorure de rouille vert synthétique à des concentrations variant de 5 $g.L^{-1}$ à 10 $g.L^{-1}$. La disparition du phénol est observée lorsque le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$ de concentration 155 $mmol.L^{-1}$ est ajouté. Environ 62% du phénol est minéralisé après 24 heures en présence de ce système. L'analyse par HPLC montre que le phénol est transformé après 1 min principalement en catéchol et en hydroquinone. Cette étude a ainsi montré que le chlorure de rouille vert favorise les réactions Fenton-like.

Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

D'autre part la réaction photo-Fenton utilise des rayonnements UV, qui sont en partie absorbés par les polluants organiques de l'eau. La décomposition de $H_2O_2$ en deux radicaux $HO^{\bullet}$ se réalise alors d'une manière lente.

Enfin, le processus de traitement chimique tel que l'oxydation par l'ozone, $O_3$ produit souvent des sous-produits dangereux et génère de grandes quantités de déchets solides, ce qui conduit à de forts coûts d'élimination ou à la mise au point de méthodes de régénération (Venkatachalam et al., 2007; Zainudin et al., 2010).

#### 1.6.1.2 Les réactions photocatalytiques

La photocatalyse est une opération destructive du traitement de l'eau. Son principal objectif est d'éliminer les matières en suspension, les matières flottables, de traiter les espèces organiques biodégradables et de détruire tous organismes pathogènes.

Pour la mise en œuvre d'un procédé photocatalytique, il est indispensable d'avoir un photocatalyseur ou un semi-conducteur, une source lumineuse et un système de réacteurs.

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène. Au cours des 20 dernières années, elle est devenue une méthode de plus en plus fiable. Elle est utilisée dans la réhabilitation environnementale, car elle est capable d'oxyder complètement des molécules organiques (Chiou et al., 2008 a; Chiou et al., 2008 b).

L'irradiation UV du dioxyde de titane, $TiO_2$ sur l'incidence d'un photon avec une énergie équivalente ou supérieure à l'énergie de bande du semi-conducteur de photocatalyse aboutit à la formation d'électrons ($e^-$) dans la bande de conduction et à des trous positifs ($h^+$) dans la bande de valence, ainsi qu'à la formation de radicaux $HO^\bullet$ (Chiou et al., 2008 a; Chiou et al., 2008 b). Les radicaux libres sont générés quand la position des trous avec des radicaux hydroxyles ou tout autre donneur d'électrons sont adsorbés à la surface du catalyseur.

La photo-dégradation est considérée comme la réduction de l'oxygène par les électrons piégés sur la surface de semi-conducteurs pour produire des espèces réduites en oxygène telles que les ions superoxydes $O_2^-$ qui sont de puissants oxydants (Chiou et al., 2008 a, b). Ces radicaux hautement réactifs et libres oxydent les composés organiques comme le phénol et ses dérivés.

La photocatalyse peut être effectuée dans des conditions ambiantes. Elle présente de nombreux avantages : elle n'utilise pas de produits toxiques. Elle est peu coûteuse et est d'une grande efficacité lorsque l'activation utilise de la lumière ultraviolette ($\lambda$ <400 nm) (Silva et al., 2007; Adán et al., 2009).

La dégradation photocatalytique du phénol a été largement étudiée au cours des dernières années (Hosseini et al., 2007; Chiou et al., 2008 a; Adán et al., 2009; Zainudin et al., 2010). La plupart des systèmes photocatalytiques traitant les solutions phénolées utilisent du $TiO_2$

Degussa P-25 commercial en poudre qui possède une surface spécifique relativement importante (55 $m^2.g^{-1}$). Du $TiO_2$ standard a néanmoins été employé (Chiou et al., 2008 a; Chiou et al., 2008 b). Mais il existe des problèmes qui limitent le potentiel du $TiO_2$ dans le traitement des eaux usées, quand il est sous forme de nano-$TiO_2$ (Zainudin et al., 2010). Selon Haque (Haque et al., 2005), la principale limite réside dans la nécessité d'avoir de haute énergie UV pour alimenter la lumière.

De plus, l'irradiation directe de solutions phénolées génère beaucoup de composés organiques toxiques, comme les polychlorobiphényles dibenzo-p-dioxines.

Des oxydes de titane synthétiques possèdent une meilleure efficacité que celle de $TiO_2$ Degussa P-25 pour la photodégradation du phénol et de ses dérivés (Bayarri et al., 2005; Chiou et al., 2008 b).

Une étude récente (Zainudin et al., 2010) tente de résoudre les problèmes qui limitent l'utilisation de nano-$TiO_2$ en dispersant des nano-$TiO_2$ sur un adsorbant, car les réactions se produisent essentiellement sur la surface. Le catalyseur préparé ou synthétisé (SNTZS) se compose d'un mélange de ZSM-5 et de nano-$TiO_2$ enrichi par Degussa P-25, sur un gel de silice colloïdale, utilisé comme liant. La solution traitée est une solution contenant du phénol à 50 $mg.L^{-1}$. Le phénol est dégradé après une irradiation UV à 254 nm pendant 180 min sur de la SNTZS synthétisé. Le résultat montre que ce catalyseur a une activité photocatalytique supérieure à celle de $TiO_2$ Degussa P-25, car il a une plus grande surface spécifique (275,7 $m^2.g^{-1}$).

L'utilisation de semi-conducteur ($TiO_2$) présente un inconvénient : l'énergie de la bande interdite étant de 3,2 eV (Silva et al., 2007), il est nécessaire d'avoir de la lumière UV pour l'activer. Par ailleurs, la minéralisation du phénol absorbe seulement environ 4% du rayonnement UV.

#### 1.6.1.3 Le traitement biologique

Le traitement biologique des eaux usées utilise de la matière vivante telle que des micro-organismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales. Il existe deux types de traitement (Eiroa et al., 2008; Luo et al., 2009). Le premier consiste à dégrader les résidus organiques en milieu aérobie, en libérant du gaz carbonique. Le

deuxième, en milieu anaérobie conduit à une fermentation, libérant ainsi du gaz carbonique et du méthane (Perrin et Scharff, 1993).

Lors de la dégradation aérobie du phénol, l'oxygène moléculaire hautement réactif est utilisé pour l'attaque initiale du noyau aromatique (Tay et al., 2006).

Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le phénol. Ce sont *Alcaligenes* sp et *Acromobacter* sp, *Rhodococcus* sp, *erythropolis Rhodococcus*, *Acinetobacter* sp, *Candida tropicalis* et *Candida maltosa, Pseudomonas putida, thermoleovorans Bacillus*, et des champignons tels que *Fusarium* sp, *Aspergilius* sp, *Penicillium* sp et *Graphium* sp 1 (Tziotzios et al., 2007).

La dégradation aérobie du phénol par des micro-organismes est principalement basée sur *l'ortho*- et la *méta*-oxydation. Au cours de la première étape de la dégradation du phénol, l'oxygène moléculaire est utilisé par l'enzyme hydroxylase du phénol pour ajouter un deuxième groupe hydroxyle dans la position *ortho*- à celle déjà présente pour produire du catéchol qui peut ensuite être dégradé soit par *l'ortho*- ou la *meta*-oxydation (Barrios-Martinez et al., 2006; Tziotzios et al., 2007). La plupart de ces études implique des espèces microbiennes qui sont déjà présentes sur le terrain (Melo et al., 2005).

L'utilisation de boues activées apparaît comme une solution plus attrayante en raison de ses divers avantages (Barrios-Martinez et al., 2006; Tziotzios et al., 2007). Ce procédé consiste essentiellement en un traitement aérobie qui oxyde les matières organiques et autres contaminants des eaux usées en dioxyde de carbone, eau et biomasse. L'air est fourni par l'aération par diffusion ou mécanique et les cellules microbiennes forment des boues activées qui sont traitées dans un clarificateur secondaire.

Plusieurs types de réacteur existent : les réacteurs de type films suspendus (Chen et al., 2007), lit fixe (Bajaj et al., 2008), lit panier (Tziotzios et al., 2007). Des problèmes apparaissent lors du traitement de solutions phénolées ayant un taux élevé de charge organique (Moussavi et al., 2009). Le SBR est un réacteur biologique séquentiel. Des études montrent que l'utilisation du SBR pour l'élimination du phénol convient pour des taux de charge modérée (Uygur et Kargi, 2004; Chan et Lim, 2007; Moussavi et al., 2009). Une étude avec des solutions de phénol, ayant une concentration initiale égale à 120 $mg.L^{-1}$, montre qu'un

réacteur discontinu séquentiel SBR ensemencé avec une culture de halophile permet d'éliminer 99,5% de phénol (Woolard et Irvine, 1995). En effet, pour des charges élevées en phénol, les systèmes SBR classiques ont une faible efficacité et conduisent à des problèmes opérationnels, tels que la production de boues en excès (Sirianuntapiboon et Yommee, 2006). D'autres études sur la dégradation du phénol ont été réalisées dans des conditions différentes, en utilisant un mélange de cultures. Elles ont montré que ces cultures accéléraient la dégradation du phénol (Bajaj et al., 2009).

Afin d'améliorer l'efficacité de ces processus, il est envisagé d'intégrer le lit mobile à un système SBR, (MSBR) développant ainsi une technologie efficace et fiable pour purifier les flux d'eaux usées contenant des concentrations élevées de phénol (Moussavi et al., 2009).

Ainsi, le réacteur MSBR peut traiter des solutions ayant des concentrations de phénol jusqu'à $3.10^3$ $mg.L^{-1}$. Il conduit à une efficacité d'élimination du phénol de 99%.

Le traitement biologique présente un inconvénient : il n'est souvent pas adapté pour le traitement des eaux usées phénoliques car le phénol présente des effets phyto-toxiques sur les micro-organismes actifs (Zainudin et al., 2010). La toxicité du phénol peut provoquer une inhibition des processus de dégradation, une diminution de la décantation. Les phénols sont hautement toxiques et ne sont pas facilement dégradés biologiquement à des concentrations supérieures à 200 $mg.L^{-1}$ (Hao et al., 2009). Les fortes concentrations du phénol dans l'effluent conduisent rapidement à l'absence de croissance des micro-organismes (Luo et al., 2009).

Dans le milieu anaérobie, le phénol est dégradé par des organismes méthanogènes, par des bactéries du fer et des bactéries sulfato-réductrices (Fang et al., 2006; Luo et al., 2009). La voie anaérobie la plus étudiée est une dégradation du phénol par le biais du benzoyl-CoA (Tay et al., 2006). L'efficacité des biodégradations anaérobies n'est pas élevée, c'est pourquoi la biodégradation du phénol en milieu aérobie est préférée.

### 1.6.2 Les techniques non destructives

Les techniques non destructives utilisent un moyen d'extraction basé sur les propriétés chimique ou physique et permettent ainsi de séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange.

Les méthodes physico-chimiques se sont avérées coûteuses et présentent des inconvénients inhérents en raison de la formation de matières secondaires toxiques telles que les phénols chlorés. (Barrios-Martinez et al., 2006).

Ces techniques, comme l'adsorption, l'extraction et les procédés membranaires ne modifient pas la nature des espèces.

#### 1.6.2.1 L'adsorption

Au cours de l'adsorption, des interactions entre des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) et une surface solide (adsorbants) ont lieu. Ces interactions permettent la fixation de l'adsorbat sur la surface solide. On distingue deux types d'adsorption :

L'adsorption chimique ou chimisorption, met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la réparation des charges électroniques des molécules adsorbées. L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons et des interactions faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les argiles et les charbons actifs sont considérés comme de bons adsorbants naturels. L'apparition d'argile modifiée a permis d'améliorer l'adsorption des substances organiques contenues dans des solutions aqueuses en raison de son faible coût et d'une meilleure capacité d'adsorption (Shu et al., 1997; Sychev et al., 2001; Yapar et al., 2005; Huang et al., 2007). Il existe de nombreuses argiles modifiées, telles que les MMT (montmorillonites) piliers organique-inorganique (Wu et al., 2001), les complexes Dye–clay (Borisover et al., 2001), MMT (montmorillonites) le tétraméthyle d'ammonium et le tétraméthyle de phosphoniume (Lawrence et al., 1998), l'argile modifiée de poly-ions organiques (Tombàcz et al., 1998). Les travaux menés par Huang portent sur l'étude de l'adsorption du phénol par des rectorites (REC) modifiées par des tensioactifs tels que le chlorure de dodécyle diméthyle benzyle d'ammonium, le bromure d'hexadécyle triméthyle d'ammonium et le bromure d'octadécyle triméthyle d'ammonium (Huang et al., 2008). Ces travaux montrent que l'adsorption du phénol contenu dans une solution aqueuse de pH 6 par ces trois adsorbants rectorites est effectuée spontanément à la température ambiante. En effet, la quantité du phénol adsorbée dépend étroitement de la quantité d'absorbant.

L’adsorption sur charbon actif, quant à elle permet une excellente adsorption du phénol (Jia et Lua, 2008). Il possède une grande capacité d’adsorption des polluants organiques, en raison d’une grande surface spécifique, d’une bonne distribution de taille des pores et d’une résistance mécanique élevée (Perrich, 1981; Aksu et Yener, 2001). Le charbon actif présente également l’avantage de pouvoir être brûlé ou régénéré par pyrolyse. Il existe de nombreuses études sur la préparation du charbon actif à partir de différentes sources primaires telles les déchets agricoles (Nag et al., 1999; Kadirvelu et al., 2003), les noix (Mohanty et al., 2005 a; Mohanty et al., 2005 b), les coquilles de noix (Ahmadpour et Do, 1997; Goud et al., 2005) et les noyaux des fruits (Lussier et al., 1994). Lua utilise la vapeur de charbon actif afin d’adsorber les substances phénoliques présentes dans une solution aqueuse (Lua et Jia 2009). Ce charbon a été préparé à partir de l’écorce de l’huile de palme. L’adsorption est réalisée dans une colonne d’adsorption à lit fixe.

L’adsorption est un moyen efficace pour traiter des eaux usées contenant de faibles quantités de phénol. Elle ne pose que peu de problèmes. De plus, pour des raisons de coût du charbon actif, cette technique ne peut pas être utilisée pour traiter des eaux résiduaires ou des rejets industriels, contenant de fortes concentrations de phénol (Mollah et Robinson, 1996; Halhouli et al., 1997; Hebatpuria et al., 1999; Banat et al., 2000; Rengaraj et al., 2002).

#### 1.6.2.2 L’extraction liquide-liquide

L’extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques (Cote, 1998) Elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d’un solvant d’extraction.

Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50. Dans les années 55-65, c’est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l’utiliser. Dans les années 60, l’extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l’uranium, le cuivre, le gallium… contenus dans des solutions aqueuses (Teixeira, 2004).

Elle joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération du phénol (Jiang et al., 2003; Palma et al., 2007). Elle présente des avantages par rapport aux autres techniques : elle permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en phénol supérieure à $3.10^3$ $mg.L^{-1}$. Elle devient même rentable quand la concentration en phénol est supérieure à $10^4$ $mg.L^{-1}$ (Jiang et al., 2003; Li et al., 2004; Palma et al., 2007).

#### 1.6.2.3 La séparation par membranes

*a) Généralités*

Le principe de la séparation membranaire est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués de fluide à traiter, de fluide traité et d'une membrane.

La membrane est une barrière, qui joue le rôle d'interface entre deux phases liquides. Elle permet ou bloque le transfert de certaines espèces entre les deux milieux qu'elle sépare. Son rôle est d'assurer une bonne sélectivité avec une faible résistance au transfert tout en ayant une bonne tenue mécanique.

Les procédés de séparation par membranes sont utilisés pour le traitement des eaux. Ils sont classés en fonction du type de membranes (solide, liquide ou gazeuse) et de la nature de la force motrice. Les séparations par membrane présentent des avantages par rapport aux procédés classiques : le coût d'investissement est réduit, la consommation d'énergie est faible et les coûts d'installation sont réduits grâce à une conception modulaire et à un fonctionnement simplifié (Sagehashi et al., 2007).

La pervaporation et l'ultrafiltration sont utilisées pour traiter des effluents contenant du phénol.

*b) La séparation par ultrafiltration*

L'ultrafiltration est une technique baro-membranaire. Elle utilise une membrane microporeuse et élimine ainsi les particules en fonction de la taille des pores. L'ultrafiltration est utilisée pour l'élimination des différents polluants organiques et inorganiques à partir de solutions aqueuses.

Des séparations non-classiques sont développées, notamment l'ultrafiltration micellaire comme indiquée sur la figure 1.5. Elle est utilisée pour éliminer des polluants organiques et inorganiques contenus dans des solutions aqueuses. C'est une méthode prometteuse pour l'élimination d'ions de métaux lourds toxiques (Yurlova et al., 2002; Gecol et al., 2004), de matières organiques (Purkait et al., 2004 a; Purkait et al., 2004 b), de phénol (Witek et al., 2006; Zeng et al., 2008), et de matières inorganiques (Baek et al., 2003; Baek et Yang, 2004). Le principe est simple : les monomères de tensioactifs sont introduits dans le milieu, puis les ions métalliques ou les composés organiques dissous ont tendance à se solubiliser à l'intérieur des micelles.

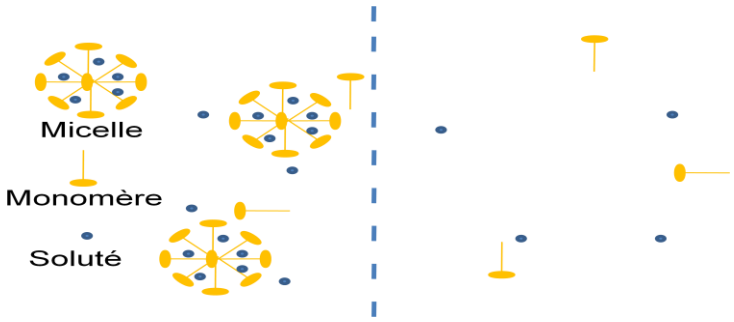



*Figure 1.5 : Schéma de principe de l'ultrafiltration micellaire.*

Ces micelles, contenant les contaminants solubilisés, sont ensuite retirées du flux d'alimentation par ultrafiltration. Cette solution traverse la membrane qui a des pores plus petits que les diamètres des micelles. La plupart des contaminants solubilisés constituent le rétentat. Le rétentat contient ainsi les contaminants solubilisés et les agents de surface en concentrations élevées par rapport à la solution d'alimentation. Ainsi le perméat contient une très faible concentration de solutés et de miscelles dissous.

Ce procédé permet d'enlever efficacement la plupart des particules, les microorganismes, et les colloïdes et de produire une eau de bonne qualité pour une consommation énergétique minimale. Son principal inconvénient est que le flux de perméat diminue au cours de l'opération en raison de l'apparition du phénomène de colmatage. Dans ce cas, l'ultrafiltration peut même être bloquée (Korzystka et al., 2003; Tansakul, 2009).

*c) La pervaporation*

La pervaporation est une méthode de séparation de mélanges liquides, qui utilise une différence de potentiel chimique, à travers une membrane dense. La pervaporation est une technique tout à fait récente puisque la première industrialisation de ce procédé remonte aux années 80.

La pervaporation a suscité un intérêt important pour la récupération du phénol contenu dans les eaux usées. Pour de telles applications, des membranes à base de polymères sont largement utilisées (Krea et al., 2004; Kujawski et al., 2004 a; Gupta et al., 2003; Ghosh et al., 2006). L'utilisation d'une membrane PEBA constituée de copolymères montre une bonne sélectivité au phénol, quand on traite un mélange contenant jusqu'à 8% en masse de phénol (Kujawski et al., 2004 a; Kujawski et al., 2004 b). Les performances s'améliorent en utilisant une membrane faite de PEBA 2533 (Hao et al., 2009). A 80°C, pour des flux du phénol variant entre 0,017 et 0,26 $kg.m^{-2}.h^{-1}$ et pour des concentrations de phénol comprises entre $3.10^2$ et $8.10^3$ $mg.L^{-1}$, un facteur d'enrichissement de 20 à 60% est alors atteint.

La pervaporation présente de nombreux avantages: la consommation d'énergie est minimale, aucune régénération n'est nécessaire et il n'y a pas de contamination secondaire (Hao et al., 2009). Son principal inconvénient est l'existence de faibles flux par rapport aux autres procédés de séparation membranaire (Das et al., 2008).

## 1.7 CONCLUSION

Les méthodes détruites présentent toutes des défauts. Les méthodes d'oxydation génèrent des boues. Le traitement biologique ne permet pas de traiter des concentrations du phénol supérieures à 200 $mg.L^{-1}$. L'adsorption ne peut pas être utilisée pour traiter des eaux résiduaires, contenant de fortes concentrations de phénol. L'ultrafiltration et la pervaporation ne permettent d'obtenir que de faibles flux suite à l'apparition de phénomène de colmatage et à l'augmentation de la résistance de transfert de matière. Devant les problèmes rencontrés par ces techniques de traitement des solutions phénolées, nous envisageons donc de traiter ce type de solution en utilisant une membrane liquide.

# CHAPITRE 2: LA SEPARATION A L'AIDE DE MEMBRANES LIQUIDES (LA PERTRACTION)

## 2.1 INTRODUCTION

La pertraction est une séparation par membrane liquide. Son concept a été développé vers la fin des années 60 aux Etats-Unis (Li, 1968). La première application d'une membrane liquide a eu lieu au cours des années 50 en chromatographie gaz liquide (James et Martin, 1952). A cette époque, elles sont utilisées pour la séparation d'hydrocarbures (Li, 1971; Shah et Owens, 1972; Alessi et al., 1979; Halwachs et Schugerl, 1980; Goswami et Rawat, 1984; Goswami et al., 1985), pour le traitement des eaux usées (Cahn et Li, 1974; Goswami et al., 1985). La pertraction possède des avantages par rapport aux procédés de séparation classiques, tels que la séparation par membranes solides, l'extraction liquide/liquide. C'est pourquoi, elle fait aujourd'hui l'objet de recherches fondamentales et appliquées dans plus de deux cents laboratoires scientifiques. Son application intéresse des domaines aussi divers que la Biotechnologie, la Médecine, le Génie des Procédés, le Génie Nucléaire et le Génie de l'Environnement.

La séparation par membrane liquide est une technique de séparation qui peut-être comparée à une double extraction liquide-liquide, dans laquelle le solvant (membrane liquide) joue un rôle de solvant par rapport à l'alimentation et un rôle de phase à raffiner par rapport à la phase réceptrice. Cette double extraction met en œuvre un transfert de matière dans un système constitué de trois phases liquides. Deux phases complètement miscibles entre elles (phase d'alimentation et phase réceptrice), séparées par une phase membranaire, appelée membrane liquide, immiscible avec les deux premières phases. Ils existent deux types de systèmes de pertraction. Dans un cas, l'alimentation et la phase réceptrice sont des solutions organiques, tandis que la membrane liquide est une solution aqueuse. Ces systèmes peuvent être utilisés pour la séparation des hydrocarbures (Li, 1971; Shah et Owens, 1972; Alessi et al., 1979; Halwachs et Schugerl, 1980; Goswami et Rawat, 1984; Goswami et al., 1985). Dans le second cas, l'alimentation et la phase réceptrice sont des solutions aqueuses, alors que la membrane liquide est une phase organique (Dimitrov et al., 1997; Zigova et al., 1999; Wodzki et al., 2000). Les applications sont très variées. Dans la suite, nous allons nous intéresser aux principes de séparation et aux mécanismes de transfert des systèmes qui ont deux phases aqueuses (phase d'alimentation et phase réceptrice) et une membrane liquide organique.

Les membranes liquides ont de nombreux avantages. La vitesse de diffusion moléculaire est beaucoup plus grande dans les liquides que dans les solides, l'efficacité du transfert est donc accrue par rapport aux membranes classiques. Des membranes organiques ayant un faible coefficient de partage et une faible capacité peuvent être utilisées. Par ailleurs, cette technique permet d'utiliser de faibles quantités de solvants organiques, car le solvant est régénéré en continue (Boyadzhiev et Alexandrova, 1995; Dimitrov et al., 2008).

De plus, les séparations par membranes liquides permettent d'effectuer deux opérations, habituellement successives, à savoir la récupération et la concentration du soluté, en même temps.

## 2.2 PRINCIPE DE LA PERTRACTION

La pertraction met en œuvre un transfert de matière dans un système constitué de trois phases liquides (figure 2.1). Deux phases A et R complètement miscibles entre elles, sont séparées par une membrane liquide M, qui est immiscible avec A et R. L'objectif est de transférer le soluté S de l'alimentation A vers la phase réceptrice R.

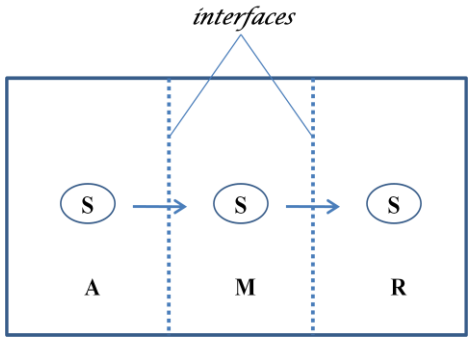



*Figure 2.1 : Système triphasique de pertraction.*

Les conditions thermodynamiques à l'interface alimentation/membrane (A/M) favorisent l'extraction d'un ou plusieurs solutés S de la phase A dans la phase membranaire M. Simultanément, grâce aux conditions thermodynamiques existant à l'interface opposée membrane/phase réceptrice (M/R), les mêmes solutés sont extraits de la membrane liquide M dans la phase R, où ils sont retenus et concentrés.

Les conditions opératoires (pH, concentration, température, etc.) peuvent être choisies de sorte que l'extraction du soluté de la phase d'alimentation A et que le transfert dans la phase

réceptrice atteignent un optimum. Parallèlement, on peut obtenir un taux de concentration très élevé. Grâce à la grande sélectivité des membranes liquides ce procédé peut être également utilisé pour l'extraction sélective d'un ou plusieurs solutés d'un mélange multicomposant.

## 2.3 APPLICATIONS

La pertraction est étudiée et appliquée pour le traitement de nombreuses solutions aqueuses et organiques. Nous pouvons citer à titre d'exemple, des solutions contenant :

- des ions métalliques : $Cu^{2+}$, $Cr^{6+}$, $Zn^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ag^{+}$,...
- des substances inorganiques : $NH_3$, $HNO_3$, HCl, ...
- des substances organiques : phénol, dérivés du phénol, acides organiques, alcaloïdes, acides aminées, antibiotiques, vitamines, ...

Ce procédé est particulièrement efficace pour la séparation et la récupération des ions métalliques de leurs mélanges. Des comparaisons des investissements et des frais d'exploitation de l'extraction classique liquide/liquide et de pertraction liquide démontrent que la dernière est plus rentable de point de vue économique jusqu'à 40% d'économies (Alexandrova et al., 2000).

## 2.4 COMPARAISON DE LA PERTRACTION AVEC DES TECHNIQUES DE SEPARATION CLASSIQUES

### 2.4.1 Comparaison avec la séparation par membranes solides

Par ses principes et son objectif, la pertraction est très proche des procédés de séparation classiques, utilisant des membranes solides. Comme base de comparaison on peut utiliser trois paramètres caractéristiques - la cinétique de transport, la sélectivité des membranes et les conditions opératoires :

❖ la vitesse de diffusion moléculaire des substances dans des liquides est beaucoup plus importante que dans des solides (elle est de l'ordre de $10^{-8}$-$10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ pour les membranes liquides) et dans certains cas, elle peut être remplacée par une diffusion turbulente qui augment considérablement l'efficacité du transfert.

❖ la sélectivité des membranes solides est en général beaucoup plus faible que celle des membranes liquides. La sélectivité de ces dernières est due aux différences de solubilité des

solutés dans le liquide membranaire. Par ailleurs, cette sélectivité peut être améliorée (et même initiée pour des solutés insolubles dans la membrane liquide) en ajoutant dans la phase membranaire des substances réactives T, appelées "transporteurs mobiles", comme indiquée sur la figure 2.2.

Les transporteurs mobiles T réagissent avec les solutés, le soluté principal S provenant de l'alimentation A, et un soluté auxiliaire B présent dans l'une ou l'autre des phases A et R, formant des complexes avec eux :

$$S + T \leftrightarrow ST$$

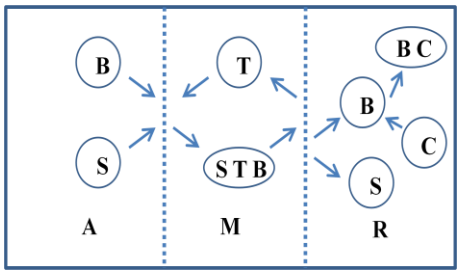
$$B + T \leftrightarrow BT$$

$$S + T + B \leftrightarrow STB$$

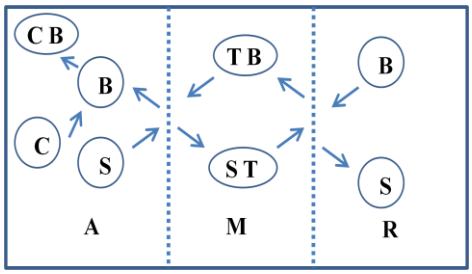
Les complexes ST et BT, issus des réactions, sont instables et diffusent à travers la membrane vers l'une ou l'autre interface grâce au gradient de concentration des complexes existant dans le système (figure. 2.2.a et figure. 2.2.b).

Les conditions thermodynamiques aux interfaces A/M et M/R sont telles que ces complexes se désagrègent. Les solutés libérés s'accumulent dans les phases aqueuses R ou A tandis que le transporteur mobile T, insoluble dans ces phases, reste dans la membrane organique. La présence de cette substance est indispensable dans ce type de mécanisme.

Si le transport des espèces, principale et auxiliaire, se fait dans le même sens, on parle de co-transport (figure. 2a) (Herman et al., 1995; Dimitrov et al., 2002 a), dans le cas contraire de contre-transport (figure. 2b) (Lazarova et Boyadzhiev, 1993; Bukhari et al., 2004; Ata, 2005).




*2.2.a : mécanisme avec co-transport.*




*2.2.b : mécanisme avec contre-transport.*

*Figure 2.2 : Mécanisme de transfert dans des systèmes avec des « transporteurs mobiles »*
*S : soluté principal ; B, C : solutés auxiliaires; T : transporteur mobile ;*
*ST, TB, STB : complexes formés.*

Pour concentrer les substances dans la phase réceptrice et améliorer le transfert, on peut utiliser des réactions chimiques auxiliaires dans l'une des phases A ou R :

$$B + C \rightarrow BC$$

Par exemple, la pertraction de $Cr_2O_7^{2-}$ est un co-transport, avec comme espèces auxiliaires B = $H^+$ et C = $OH^-$, (Fournier-Salaün et Salaün, 2009).

La récupération des ions métalliques, tels que $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Na^+$ etc., utilise le contre-transport. Comme soluté auxiliaire on utilise le plus souvent des ions $H^+$.

❖ les conditions opératoires de la pertraction sont non contraignantes - température ambiante; pression de travail très faible (ou sans application de pression), etc et compte tenu du fait que le risque de colmatage est inexistant, il y a une possibilité de fonctionnement en continu (sauf pour les membranes émulsionnées).

### 2.4.2 Comparaison avec l'extraction liquide-liquide

La pertraction liquide présente une combinaison dans le même contacteur des deux étapes de l'extraction liquide/liquide : l'extraction elle-même et la desextraction, c'est-à-dire l'épuration du solvant et la récupération (concentration) des solutés. Les principaux avantages de la pertraction par rapport à l'extraction sont :

❖ la force motrice du transfert reste maximale pendant toute l'opération (grâce à la régénération du solvant en continu et les réactions auxiliaires) - ceci assure une grande efficacité et diminue le nombre d'étages nécessaires;

❖ la capacité du solvant est un critère de très grande importance pour l'extraction classique, tandis que pour la phase membranaire, qui n'est qu'un intermédiaire temporaire, elle n'est pas un facteur limitant (grâce à la régénération du solvant en continu au cours de la pertraction). Ceci permet d'élargir la liste des extractants (solvants) classiques, souvent très chers et toxiques, avec de nouveaux produits - moins chers et toxiques (Schlosser et Kossaczký, 1980; Alexandrova et al., 2000).

## 2.5 ORGANISATION DES SYSTEMES LIQUIDES TRIPHASIQUES

La réalisation d'un système liquide triphasique stable n'est pas une tâche facile. Pour que la technique de séparation soit efficace, la mise en contact entre les phases, c'est-à-dire le choix du contacteur, doit satisfaire à plusieurs conditions:

- assurer une épaisseur minimale de la phase membranaire M tout en éliminant le risque de contact direct et de mélange entre les phases aqueuses A et R. Cette condition doit permettre de limiter la résistance au transfert de la membrane et par conséquent augmenter les flux de matière à travers le système ;
- assurer une surface d'échange à l'interface (A/M et M/R) stable et importante. Cette condition doit permettre d'obtenir un système triphasique stable dans le temps mais aussi d'avoir des flux de matière proportionnels à la surface d'échange.
- permettre une séparation aisée et rapide des trois phases à la fin du transfert.

Depuis les années 70 des solutions technologiques multiples ont été proposées, mais jusqu'à aujourd'hui il y a très peu d'installations qui ont été utilisée à l'échelle industrielle (Klaassen et al., 2005). Ceci est dû au problème de fiabilité des installations sur le plan technique et aux problèmes d'organisation du fonctionnement en continu. Dans ce qui suit, nous allons présenter brièvement les différentes techniques de mise en contact des systèmes de pertraction.

Les contacteurs et les systèmes de pertraction de manière plus générale, peuvent être classés en trois grands groupes : doubles émulsions ou émulsions multiples (figures. 2.3); membranes supportées (figures. 2.4.a et 2.4.b) et membranes volumiques (figure. 2.5. à figure 2.10.b).

### 2.5.1 Doubles émulsions (Double Emulsion Membranes, DEM)

Le principe est montré sur la figure 2.3.

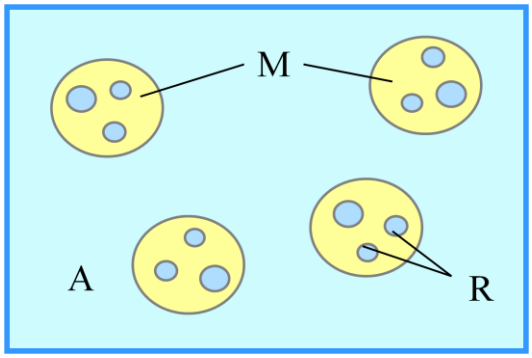



*Figure 2.3 : Principe d'une membrane liquide émulsionnée (double émulsion).*

Cette technique est composée de trois étapes consécutives et elle ne peut être réalisée qu'en régime discontinu (Terry et al., 1982) :

1/ *Formation d'une émulsion R-M*. L'émulsion R-M (phase réceptrice - membrane liquide) est formée dans une cuve agitée où la phase continue est la membrane liquide et la phase dispersée : la phase réceptrice R. Cette étape exige l'utilisation de tensioactifs, dans certains cas jusqu'à 4-5% (vol). Cette opération permet la formation de micro-gouttelettes de phase réceptrice dans la phase organique de diamètre moyen compris entre 1 et 10 μm. L'émulsion obtenue présente une surface spécifique de l'ordre de $10^5$ à $10^6$ $m^2.m^{-3}$ et un rapport des volumes des phases ($V_R/V_M$) de l'ordre de un.

2/ *Pertraction.* On introduit l'émulsion obtenue dans l'étape précédente dans une cuve agitée mécaniquement et contenant l'alimentation ou la phase à raffiner A. L'agitation entraîne la formation de globules de phase organique enfermant les microgouttelettes de la phase réceptrice R. Ces globules de diamètre moyen compris entre 0,5 et 2 mm présentent une surface spécifique d'échange allant de 100 à 1000 $m^2.m^{-3}$.

3/ *Destruction des globules et séparation des phases aqueuse et organique (R et M).* L'objectif de cette dernière étape est la séparation de la phase réceptrice R enrichie en soluté, de la phase organique M. Cette séparation se déroule dans la cuve de pertraction ou dans un troisième contacteur. Cette étape est souvent l'étape limitante de la technique à cause de la grande stabilité des émulsions. La destruction des émulsions se fait par voies chimique, thermique ou électrique.

Le temps de contact nécessaire et les conditions opératoires (tensioactif, volume, type de contacteur, etc) à respecter pour chacune des étapes sont spécifiques pour chaque système

triphasique. Parmi les contacteurs utilisés, on trouve différents types de colonnes et de cascades mélangeurs - décanteurs.

Malgré les difficultés de mise en œuvre que présente cette technique, elle reste néanmoins la plus utilisée pour son efficacité. Le principal inconvénient des membranes liquides à doubles émulsions est lié à la stabilité de l'émulsion (Noble et Stern, 1999). Actuellement elle est utilisée à l'échelle industrielle dans deux cas : dans la pertraction du phénol des solutions aqueuses diluées (Xiujuan et al., 1988; Alexandrova et al., 2000) et dans la pertraction du $Zn^{2+}$ (Draxler et al., 1988; Alexandrova et al., 2000).

### 2.5.2 Membranes supportées (Supported Liquid Membranes, SLM)

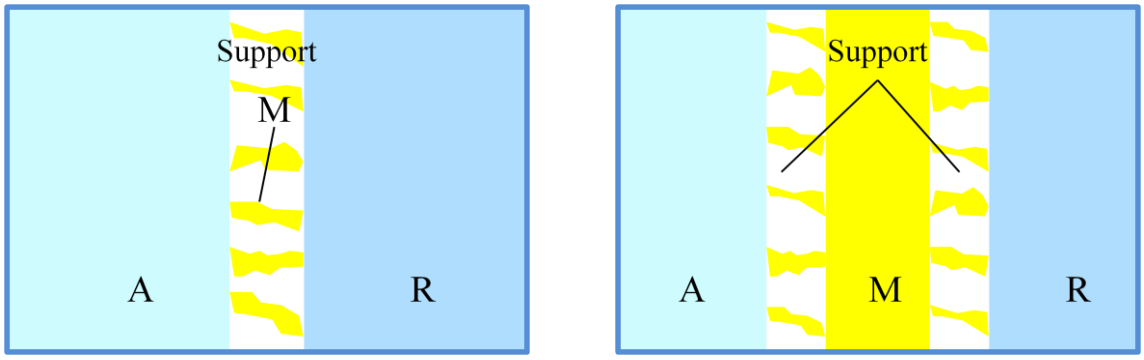
Ils existent deux types de membranes supportées. Dans le premier type de membranes supportées, les phases A et R sont séparées par un support solide poreux, de faible épaisseur, dont les pores sont imbibés par la membrane liquide. La figure 2.4.a indique le schéma de principe (Zha et al., 1995). L'inconvénient de ce type de contacteurs est le risque de perforation de la membrane sous l'effet de la pression exercée par l'une des phases aqueuses (A ou R) et leur mélange. Ce problème peut être limité en utilisant des supports composites avec une partie hydrophile et une partie organophile (Prasad et Sirkar, 1987; Alexandrova al., 2000). Le deuxième inconvénient consiste en la dissolution progressive du liquide membranaire dans les phases aqueuses qui mène aussi à une perforation de la membrane et à un mélange des phases aqueuses. Ces deux phénomènes jouent un rôle très important sur la durée de vie de ces membranes.

Dans le deuxième type de membranes supportées, la membrane liquide est emprisonnée entre deux supports solides poreux ou dans un tube capillaire poreux, comme indiqué sur la figure 2.4.b (Schlosser et al., 1993; Shen et al., 2009). Cette solution technique permet de diminuer les pertes de membrane liquide par lessivage, mais surtout de diminuer considérablement les risques de perforation et de mélange des phases aqueuses et elle augmente considérablement la durée de vie des systèmes.

L'inconvénient important des membranes supportées est le transfert diffusif (par conséquent très lent) à travers le liquide membranaire emprisonné dans les pores du support. Le problème s'accentue pour le deuxième type de membrane qui contient aussi une couche supplémentaire

de liquide membranaire d'une certaine épaisseur à travers laquelle le transfert se fait le plus souvent pas diffusion moléculaire.

La surface spécifique d'échange des membranes supportées est comprise entre 500 et 1000 $m^2.m^{-3}$.




*2.4.a : avec un support poreux.* *2.4.b : avec deux supports poreux.*

*Figure 2.4 : Principe des membranes liquides supportées.*

### 2.5.3 Membranes volumiques (Bulk Liquid Membranes : BLM)

Dans cette catégorie de contacteurs la membrane liquide est du type volumique qui signifie qu'il y a une quantité de liquide membranaire non négligeable et souvent plus important que les quantités des phases miscibles (à raffiner et réceptrice). Pour que l'utilisation des membranes liquides volumiques soit efficace, le mode de mise en contact des phases doit éliminer tout risque de mélange des phases et doit assurer une surface d'échange stable et importante. Ils existent deux types de membranes volumiques : les cellules diffusionnelles et les films liquides.

***Cellules diffusionnelles (Diffusional Cells)***

Les cellules diffusionnelles sont constituées de deux compartiments, l'un reçoit la phase d'alimentation A, l'autre la phase réceptrice R. La membrane organique est placée en dessus ou en dessous, en fonction des densités des liquides. Le contact entre la membrane liquide et les deux solutions aqueuses permet le transfert de matière entre les phases. Chacune des trois phases est soumise à un mélangeage intensif afin de diminuer les résistances de transfert de matière aux interfaces A/M et M/R.

La cellule de transfert de matière la plus simple est le pont de Schulmann, représenté sur la figure 2.5 (Behr et al., 1985).

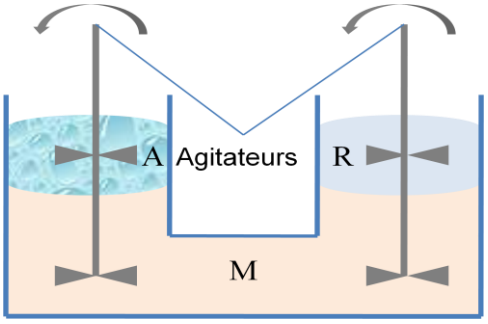



*Figure 2.5 : Cellule type pont de Schulmann.*

Au cours du temps diverses modifications ont été apportées à ce modèle de cellules diffusionnelles afin d'améliorer le transfert. Nous pouvons citer le modèle de contacteur proposé par Burgard et son équipe (Burgard et al., 1983), représenté sur la figure 2.6 et les modèles indiqués sur les figures 2.7 à 2.9.

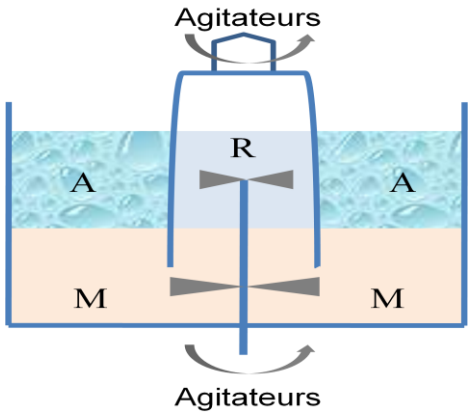



*Figure 2.6 : Contacteur de type cylindre rotatif.*

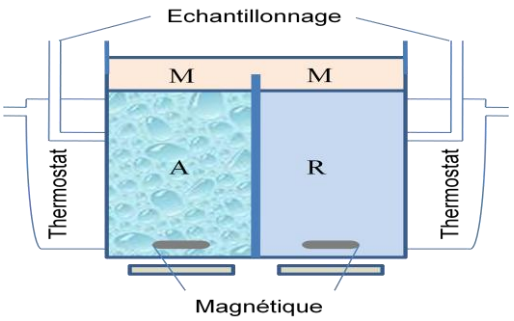



*Figure 2.7 : Schéma d'une cellule diffusionnelle (Gawronski et Religa, 2007).*

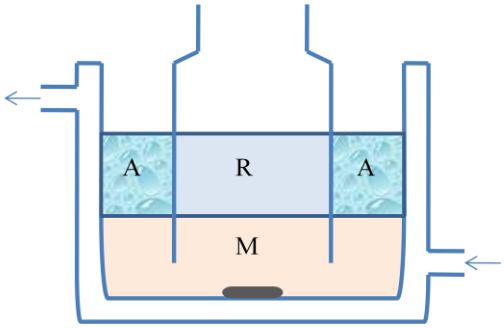



*Figure 2.8 : Schéma d'une cellule diffusionnelle (Yilmaz et al., 2008).*

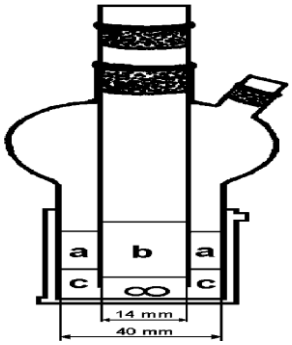



*Figure 2.9 : Membrane liquide ; a : phase d'alimentation ;*

*b : phase réceptrice ; c : membrane liquide (Gong et al., 2002).*

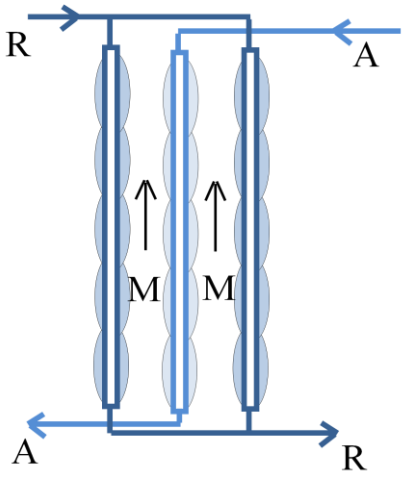
Ces types des membranes ont des surfaces d'échange relativement faibles, mais stables et constantes, de l'ordre de 50 $m^2.m^{-3}$. La structure des cellules est simple et leur utilisation pour suivre la cinétique du transfert de matière est pratique. La manipulation d'un tel système est simple. Ce système est largement utilisé en laboratoire.

***Films Liquides (Liquid Film Pertraction, LFP)***

Dans ce type contacteurs, des films aqueux, formés sur des supports hydrophiles verticaux, sont immergés dans un volume de phase membranaire organique. Les films peuvent être tombants (Boyadzhiev et al., 1984) ou tournants (Boyadzhiev et Alexandrova, 1992; Dimitrov et al., 1997).

Dans le contacteur à films tombants (figure 2.10.a), l'écoulement des phases aqueuses se fait sous l'effet de la pesanteur du haut en bas et la phase organique est soit immobile, soit en recirculation à contre-courant des solutions aqueuses.

Le pertracteur à disques alternatifs tournants, représenté sur la figure 2.10.b est constitué de compartiments identiques recevant les phases aqueuses : l'alimentation A et la phase réceptrice R. Le volume des compartiments au-dessus des phases aqueuses est occupé par la membrane organique M. Dans chaque compartiment il y a un disque hydrophile dont la partie inférieure est immergée dans la solution aqueuse et la partie supérieure baigne dans la membrane liquide. La rotation des disques assure la formation des films aqueux sur les surfaces des disques (la surface spécifique des films est de l'ordre de 500 $m^2.m^{-3}$) et leur mise en contact avec la membrane liquide. Elle assure également l'homogénéisation des trois phases.



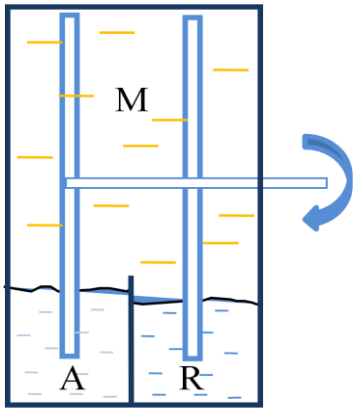




*Figure 2.10.a/ Films liquides.* *Figure 2.10.b/ Films liquides tournants.*

*Figure 2.10 **:** Contacteurs à films liquides.*

Ces différentes techniques peuvent être comparées suivant deux critères : la surface spécifique d'échange et la durée de vie des systèmes triphasiques. L'étude bibliographique consacrée aux différentes techniques de pertraction existantes montre les relations suivantes entre la surface spécifique S et la durée de vie t des trois types de pertraction :

$$S_{spécifique,DEM} \rangle S_{spécifique,SLM} \rangle S_{spécifique,BLM} \quad (2.1)$$

$$t_{BLM} \rangle t_{SLM} \rangle t_{DEM} \quad (2.2)$$

Les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques de pertraction présentées ci-dessus sont présentés dans le tableau 2.1. (Alexandrova et al., 2000) :

| Techniques | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|
| Doubles Emulsions (DEM) | - surface spécifique importante<br>- flux de matière importants<br>- faible sensibilité aux impuretés solides | - difficultés de formation et de destruction des émulsions<br>- nécessité d'utilisation de tensioactifs<br>- durée de vie courte (osmose, coalescence) |
| Membranes supportées (SLM) | - surface d'échange connue et constante<br>- possibilité de régulation des débits<br>- durée de vie important ($10^2$ d'heures). | - régime de fonctionnement instable<br>- sensibilité aux impuretés solides<br>- pertes de charge importantes<br>- efficaces uniquement pour des solutions diluées |
| Membranes volumiques (BLM) | - surface d'échange connue et constante<br>- régime de fonctionnement stable<br>- possibilité de régulation des débits<br>- durée de vie importante ($10^3$ heures)<br>- applicables pour des solutions diluées et concentrées. | - faible surface spécifique d'échange<br>- membrane épaisse et flux de matière relativement faibles |

*Tableau 2.1 : Comparaison des différentes techniques de pertraction.*

## 2.6 LE PRINCIPE DE LA PERTRACTION A DISQUES TOURNANTS (RFP)

C'est ce type de contacteur que nous avons choisi d'utiliser pour traiter des solutions phénolées. Dans cette partie, nous allons décrire son fonctionnement en général, puis dans la partie expérimentale, nous donnerons plus de détails sur le contacteur utilisé pour notre étude.

Un pertracteur à films alternatifs tournants à deux étages est présenté sur la figure 2.11. Le pertracteur est constitué de deux étages identiques dont la partie inférieure est divisée en deux compartiments : une pour l'alimentation A et une pour la phase réceptrice R. Les compartiments remplis de solutions identiques peuvent être reliées par des canaux afin de maintenir leur niveau et d'améliorer l'homogénéisation des phases de même nature. La partie supérieure des deux étages est remplie par la membrane organique M.

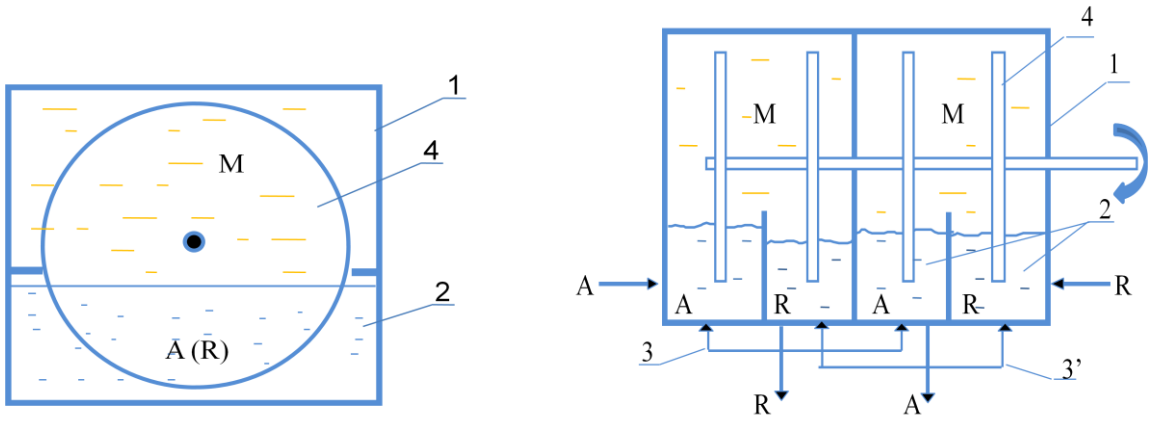



*Figure 2.11* : *Pertracteur à disques alternatifs tournants à deux étages 1. corps de l'appareil; 2. compartiments pour les solutions aqueuses; 3, 3'. communication entre les compartiments; 4. disques tournants.*

Chaque compartiment est équipé d'un disque hydrophile. Les quatre disques tournent autour d'un même axe et dans le même sens. La partie inférieure de chaque disque est immergée dans la solution aqueuse du compartiment correspondant. La rotation des disques assure la formation de films aqueux sur la surface des disques. Le transfert de matière (des solutés) se fait comme suit :

1. du volume de la phase d'alimentation A vers le film aqueux de la même phase formé sur le disque;
2. du film aqueux de la phase d'alimentation A vers la membrane liquide M;
3. à travers la membrane liquide M;
4. de la membrane liquide M vers le film aqueux de la phase réceptrice R, formé sur le disque voisin ;
5. du film liquide R vers le volume de la phase réceptrice R.

Les films aqueux en contact avec la membrane liquide M participent au transfert de matière interfacial. La surface de contact entre les phases dépend du volume de phase membranaire utilisé et elle représente au maximum 80% de la surface des disques qui correspond à une immersion totale des disques dans le liquide membranaire. Ce type de membrane (permet certes d'avoir une surface spécifique d'échange relativement faible, mais il a l'avantage de former des systèmes triphasiques très stables (Alexandrova et al., 2000).

Ce contacteur à deux étages peut être utilisé seul ou en batterie de plusieurs étages, en régime discontinu ou continu. En continu, l'appareil peut travailler à co - courant ou à contre-courant par rapport aux écoulements des phases aqueuses, la phase membranaire restant stationnaire.

Le contacteur à disques tournants permet d'éviter la formation d'émulsions et de travailler avec trois phases liquides possédant des densités voisines. Ce procédé peut être appliqué pour des systèmes où il est difficile d'obtenir une bonne dispersion ou quand l'émulsion engendre une séparation difficile des phases à la fin de l'opération. Cette technique permet aussi de traiter des solutions très diluées contrairement au procédé d'extraction classique.

L'intérêt de cette technique est multiple. La membrane est régénérée en continu, ce qui permet de diminuer les pertes et de réduire le coût de fonctionnement. Cette technique limite les consommations d'énergie. Par ailleurs, l'extraction et le stripping sont menés dans le même appareil, réduisant ainsi les coûts d'équipement. Enfin, ce procédé peut utiliser des solvants ayant de faibles coefficients de partage, ce qui n'est pas souhaitable en extraction liquide-liquide.

L'utilisation du contacteur à disques tournants connaît un intérêt croissant pour l'extraction sélective dans plusieurs domaines. Il a été notamment utilisé pour récupérer et concentrer des ions métalliques contenus dans des solutions modèles ou des effluents industriels tels que l'ion $Cr^{6+}$ (Fournier-Salaün et Salaün, 2009), l'ion $Zn^{2+}$ (Dimitrov et al., 2002 a), l'ion $Ag^{+}$ (Dimitrov et al., 2002 b; Alexandrova et al., 2001), l'ion $Fe^{3+}$ (Dimitrov et al., 2002 c), l'ion $Co^{2+}$ (Dimitrov et al., 2006) etc, ainsi que pour l'extraction sélective et la séparation d'ions métalliques à partir des solutions polymétalliques (Dimitrov et al., 2005; Dimitrov et al., 2002 d). En ce qui concerne les solutés moléculaires, il a été utilisé pour la pertraction de la tylosine (Boyadzhiev et al., 2003) et du phénol ( Boyadzhiev et Alexandrova, 1992; Boyadzhiev et Alexandrova, 1995).

## 2.7 LA PERTRACTION DU PHENOL

De nombreuses productions chimiques et pharmaceutiques rejettent des eaux usées contaminées avec du phénol. La proportion de phénol dans les différents effluents varie de quelques ppm à quelques pour-cent. L'extraction liquide-liquide classique reste la technique de séparation la plus utilisée pour la déphénolisation des eaux usées, néanmoins, elle présente

un inconvénient économique si on veut récupérer le raffinat non pollué en phénol et éviter les pertes conséquentes en solvant.

La plupart des solvants utilisés en extraction liquide-liquide sont des substances organiques polaires comme les cétones, les alcools, les éthers, etc. (Earhart et al., 1977). L'utilisation de ce type de solvants, ayant une grande solubilité dans l'eau, provoque des pertes de solvant et impose une épuration complémentaire du raffinat, si on désire améliorer la qualité des eaux (Halwachs et al., 1980). Une solution à ces deux problèmes est l'utilisation de solvants peu solubles dans l'eau comme par exemple des paraffines à longues chaînes carboniques. Malheureusement ces solvants présentent une faible capacité d'extraction et un faible coefficient de partage du phénol (Boyadzhiev et Alexandrova, 1992). Par conséquent, ils ne peuvent pas être utilisés pour l'extraction liquide/liquide classique. La pertraction rend possible l'utilisation de ce type de solvants, car la valeur du coefficient de partage n'est plus une condition limitant (Marr et al., 1983).

Dans la littérature de nombreuses études sont consacrées à la pertraction du (des) phénol(s). Ces études utilisent des membranes liquides de natures différentes et des dispositifs de pertraction de construction différente.

Certains auteurs utilisent comme membrane liquide de simples diluants qui ne réagissent pas avec le phénol : comme par exemple du n-nonane (Boyadzhiev et Alexandrova, 1992; Boyadzhiev et Alexandrova, 1995), du n-decanol (Zha et al., 1995), un mélange de paraffines (Boyadzhiev et al., 1984), du monoalkyle-cyclohexane (Trivunac et al., 2004) et du 1-octanol (Heerema et al., 2006).

D'autre chercheurs utilisent des extractants commerciaux comme le phosphate de tributyle (TBP) (Zheng et al., 2009; Shen et al., 2009), le sulfure de trisobutylphosphine (TIPS) (Schlosser et al., 1993), le Cyanex 923 (Reis et al., 2007).... le plus souvent dilués dans des phases organiques inertes telles que du kérosène, du n-alkanes,….

Quelque soit le solvant et le diluant utilisés, afin de bloquer le phénol sous forme de phénolate de sodium dans la phase réceptrice, tous les auteurs utilisent comme phase réceptrice une solution aqueuse de soude.

Le transfert de phénol à travers la membrane liquide se fait par diffusion moléculaire de la molécule de phénol ou du complexe formé avec le transporteur mobile, contenu dans la

membrane. Dans la phase réceptrice on utilise un soluté auxiliaire comme de l'hydroxyde de sodium. Il réagit avec le phénol pour donner le phénolate de sodium selon :

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5O^-Na^+ + H_2O \quad (2.3)$$

La non solubilité de ce dernier dans la membrane liquide permet d'assurer son accumulation dans la phase réceptrice.

Par la présence de la réaction chimique irréversible à l'interface M/R, le flux de matière dans le système est fonction, uniquement de la concentration du phénol dans les phases A et M. Un excès stœchiométrique d'hydroxyde de sodium assure la quasi totalité du transport de phénol se trouvant dans les deux phases, phase à raffiner et membrane liquide, et son accumulation au sein de la phase réceptrice sous forme d'ion phénolate. Ce mécanisme de transport accompagné d'une réaction chimique dans la phase-réceptrice est souvent appelé « pompage de soluté ».

Venkateswaran travaille sur la pertraction du phénol à travers une membrane liquide supportée dont la phase membranaire est constituée d'huiles végétales (Venkateswaran et Palanivelu, 2006). Les auteurs utilise les huiles de ricin, de coco raffinée, de coco non raffinée, de sésame, d'arachide, de moutarde, d'olive, de palme et de tournesol. Ils constatent que l'huile de palme conduit à la plus forte perméabilité : $8,5 \times 10^{-6}$ m.s$^{-1}$ alors que l'huile de ricin a la plus faible perméabilité : $2,4 \times 10^{-6}$ m.s$^{-1}$. Ils travaillent avec une phase à raffiner acide (pH=2), ayant une concentration de phénol comprise entre 100 et 1500 mg.L$^{-1}$ et une phase réceptrice contenant de l'hydroxyde de sodium à 8 g.L$^{-1}$. Après 6 h de fonctionnement, tout le phénol contenu dans la solution de concentration 100 mg.L$^{-1}$ est transporté vers la phase réceptrice. Une augmentation de la concentration initiale de phénol, diminue le pourcentage de récupération par les SLM de ce dernier. Le meilleur transfert du phénol est observé avec des vitesses d'agitation magnétique de 200 à 300 tr.min$^{-1}$. Aucune augmentation notable du pourcentage de récupération n'a été observée avec des vitesses allant jusqu'à 500 tr.min$^{-1}$ ce qui indique que l'épaisseur de la couche de diffusion dans la phase d'alimentation a atteint sa valeur minimale.

Enfin, lorsque le but final est l'élimination du phénol, la réaction chimique dans la phase R peut être remplacée par une décomposition biologique (Poppe et al., 1984).

## 2.8 CONCLUSION

L'étude bibliographique sur l'utilisation de membranes liquides montre que la pertraction et plus particulièrement la pertraction à disques tournants est une technique efficace lorsqu'on veut purifier des solutions phénoliques aqueuses. Cette technique présente un avantage essentiel : elle permet d'utiliser des solvants à faible coefficient de partage (inférieur à 1), contrairement à l'extraction liquide-liquide. Ces solvants, souvent non polaires, présentent l'intérêt d'être d'une part moins nocifs et moins polluants et d'autre part plus économiques que les solvants classiques utilisés en extraction liquide-liquide.

Nous avons choisi pour notre étude de traiter des solutions contenant du phénol en utilisant un contacteur à disques alternatifs tournant, à l'aide d'une membrane organique.

# CHAPITRE 3: PARTIE EXPERIMENTALE

## 3.1 INTRODUCTION

Ce chapitre présente dans un premier temps une description du dispositif expérimental.

Nous décrivons tout d'abord l'installation expérimentale (le contacteur à disques tournants).

Nous exposons les propriétés requises de la membrane liquide et les résultats obtenus lors de l'étude des équilibres liquide/liquide entre une solution aqueuse phénolée et une phase organique. Plusieurs paramètres sont étudiés. Ce sont : le pH de la solution phénolée et la nature des phases organiques.

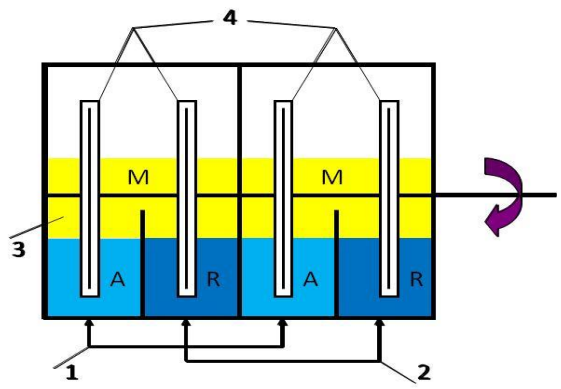
## 3.2 LE CONTACTEUR A DISQUES TOURNANTS

### 3.2.1 Description du contacteur

Le contacteur à disque tournant est représenté sur la figure 3.1. Il est réalisé en plexiglas. C'est un appareil constitué de deux étages identiques. Le bas de chaque étage est séparé en deux compartiments : un pour la solution à traiter A et l'autre pour la solution réceptrice R. Les deux phases aqueuses ne sont pas en contact. La séparation à l'intérieur de l'appareil entre les deux étages est réalisée par une pièce amovible. Dans chaque étage, la membrane organique M est coulée au dessus des phases aqueuses, grâce à un entonnoir. Elle communique avec les deux compartiments. Les deux compartiments contenant la solution à traiter sont reliés par un tuyau souple. Il en est de même pour les deux compartiments contenant la phase réceptrice.

Chaque compartiment contient un disque tournant recouvert d'une matière hydrophile. L'arbre supportant les quatre disques est maintenu horizontalement. L'axe est relié à un moteur, qui permet leur rotation simultanée. Le dispositif tournant est totalement démontable et parfaitement étanche.

Le contacteur peut ainsi être utilisé en système fermé, semi-ouvert ou en système ouvert.




*1 : Canaux de connexion de la phase alimentation A*

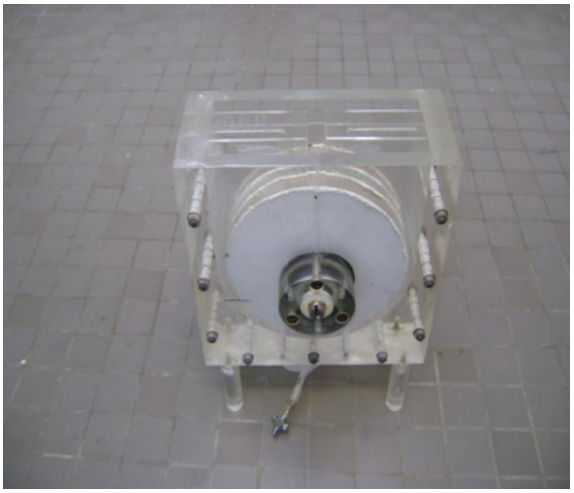
*2 : Canaux de connexion de la phase réceptrice R*

*3 : Phase organique M*

*4 : Disques hydrophiles tournants*

← un étage →

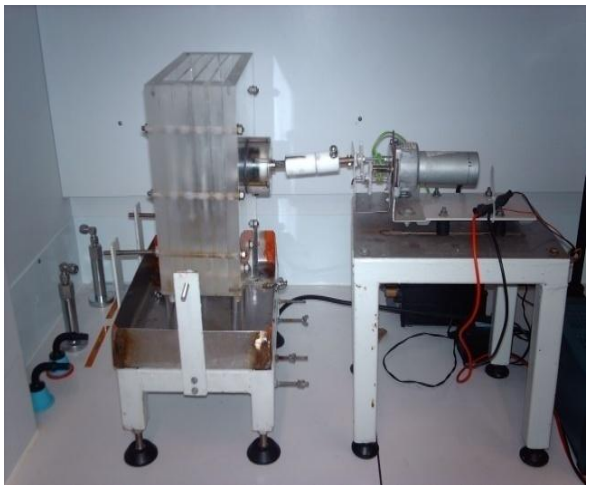
*Figure 3.1 : Schéma du contacteur à disques tournants muni de deux étages.*



*Vue avant-(a)*

*Vue arrière-(b)*

*Vue du dessus-(c)*



*Vue d'ensemble-(d)*

*Figure 3.2 : photographies du contacteur à disques tournants.*

### 3.2.2 Les caractéristiques du contacteur

Les caractéristiques du contacteur sont données dans le tableau 3.1.

| Contacteur à disques tournants | |
|---|---|
| Matériau du corps | Plexiglas |
| Diamètre central des disques | 11 mm |
| Diamètre de l'axe | 10 mm |
| Diamètre des disques | 170 mm |
| Nombre des disques | 4 |
| Epaisseur des plaques | 3 mm |
| Volume total utile | 1650 mL |

*Tableau 3.1 : Caractéristiques du contacteur.*

### 3.2.3 Les modes de fonctionnement

Le contacteur à disques tournants peut fonctionner en régime discontinu (fermé ou semi-fermé) ou en régime continu (système ouvert avec une circulation des deux phases aqueuses à contre-courant).

### 3.2.4 Les caractéristiques du matériels utilisés

#### 3.2.4.1 Le moteur

Pour ce dispositif, un moteur puissant n'est pas nécessaire, car la vitesse de rotation des disques est faible et varie de 0,5 à 1,5 $tr.min^{-1}$. L'entraînement se fait directement par l'intermédiaire de l'arbre moteur.

Le moteur disponible au laboratoire permet d'avoir des vitesses de rotation allant de 7 $tr.min^{-1}$ à 102 $tr.min^{-1}$. Il a donc été décidé d'ajouter des engrenages au moteur afin de diminuer la vitesse de rotation et de pouvoir atteindre une vitesse minimale de 0,25 $tr.min^{-1}$.

L'étanchéité au niveau de l'arbre moteur est réalisée par un joint torique en Viton.

#### 3.2.4.2 Les engrenages

Les engrenages sont utilisés dans toutes les branches de la mécanique, ils permettent la transmission et la transformation du mouvement. L'engrenage est un système mécanique composé de deux roues dentées engrenées.

Afin d'obtenir de faibles vitesses de rotation, il est envisagé d'utiliser deux engrenages identiques placés en série, contenant chacun un engrenage à axes parallèles et un engrenage à axes concourants munis de dentures droites.

Deux engrenages en Delrin sont choisis afin d'avoir une bonne résistance à l'usure. Ils ont chacun 12 dents droites de module 0,5 et 80 dents droites de module 0,5. Ils sont fournis par la société Radiospares.

Ainsi grâce à l'utilisation de ces deux engrenages en série, nous pouvons atteindre des vitesses de rotation de l'arbre comprises entre 0,16 et 2,3 $tr.min^{-1}$.

#### 3.2.4.3 Les pompes

En régime continu ou semi-continu, il est nécessaire d'utiliser une pompe. Des pompes péristaltiques Masterflex à deux têtes sont choisies afin que les deux débits soient constants. Des tuyaux souples en Tygon de diamètre interne égal à 0,89 mm sont utilisés. Le Tygon est compatible avec les produits chimiques utilisés lors de l'étude.

## 3.3 LE CHOIX DE LA MEMBRANE LIQUIDE

### 3.3.1 Les propriétés requises pour la membrane

La membrane est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit :

- être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la phase aqueuse
- avoir une bonne stabilité chimique, être chimiquement inerte et thermiquement stable
- avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière
- avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases

- avoir une température de solidification suffisamment basse, afin qu'elle ne change pas d'état au cours de la manipulation
- avoir une pression de vapeur saturante plutôt faible
- n'être ni toxique, ni inflammable
- avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation

Néanmoins, il est rare qu'une membrane réponde à l'ensemble des critères énoncés ci-dessus. Nous choisirons donc une membrane qui nous assurera un bon coefficient de distribution tout en respectant le plus grand nombre de ces critères.

### 3.3.2 Les études antérieures

Pour le traitement de solutions phénolées, des membranes liquides ont déjà été utilisées. Elles étaient constituées de :

- kérosène contenant N503 (Wan et al., 1997)

- méthyle isobutyle cétone (Yang et al., 2006; Palma et al., 2007 )

- octanol (Jiang et al., 2003)

- nonane (Boyadzhiev et Alexandrova , 1992; Boyadzhiev et Alexandrova , 1995)

- paraffine (Correia et Carvalho, 2003; Lazarova et Boyadzhieva, 2004)

- cyanex 923 (Reis et al., 2007)

Pour notre étude, nous envisageons d'utiliser le kérosène, le 1-octanol et l'éther diisopropylique, car des études antérieures ont montré leur efficacité.

Le tableau 3.2 indique les propriétés physico-chimiques des membranes liquides utilisées dans notre étude.

| Membrane liquide | Phrases *R* et *S* | Masse moléculaire ($g.mol^{-1}$) | Masse volumique ($g.cm^{-3}$) | Pression de vapeur saturante (kPa) | Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Kérosène $C_nH_{2n+2,}$ 10 <=n<= 14 | *R* 10, 65 S 23, 24, 62, 265/184/9 | | 0,800 à 15°C | - | pratiquement insoluble |
| 1-octanol $CH_3(CH_2)_7O$ | *R* 36/37/38 *S* 23, 26, 37 | 130,23 | 0,83 | 0,0032 à 20°C 0,011 à 30°C | 0,54 à 25°C |
| Ether diisopropylique $(CH_3)_2CHO$ $CH(CH_3)_2$ | *R* 11, 19, 66, 67 *S* 2, 9, 16, 29, 33 | 102,18 | 0,725 à 20°C | 15,9 à 20°C | 2 à 20°C |

*Tableau 3.2 : Propriétés physico-chimiques des membranes liquides utilisées dans l'étude, (Handbook of chemistry & physics, 2003-2004).*

Ces solvants sont tous des produits chimiques. Certains sont inflammables, volatiles et toxiques et leur utilisation nécessite de prendre des précautions vis-à-vis de l'environnement. La signification des phrases *R* et *S* est rappelée dans l'annexe 1.

La prise en compte de l'aspect environnemental dans la recherche de membrane liquide, conduit à envisager l'utilisation d'huiles végétales. C'est pourquoi, nous allons prendre deux types de solvants : des solvants usuels et des solvants issus du monde végétal. Deux huiles végétales : l'huile de tournesol et l'huile de colza sont utilisées. Le tableau 3.3 regroupe les propriétés physico-chimiques des huiles utilisées.

| Membrane liquide | Viscosité cinématique ($cm^2.s^{-1}$) | Masse volumique ($g.cm^{-3}$) | Solubilité dans l'eau $g.L^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Huile de colza | 0,471 à 25°C | 0,921 à 25°C | 0,03 à 20-25°C |
| Huile de tournesol | 0, 319 à 25°C | 0,9188 à 25°C | 0,09 à 20-25°C |

*Tableau 3.3 : Propriétés physico-chimiques des huiles végétales utilisées dans l'étude, (Bao et He, 2006; Nita et al., 2010; FISC; USNLM).*

Trois phases organiques : l-octanol, le kérosène et l'éther diisopropylique sont aussi choisis. La comparaison de l'aptitude de ces cinq espèces, à extraire le phénol contenu dans une phase aqueuse permettra de choisir le solvant le plus approprié pour traiter les solutions phénolées.

### 3.4 LES PRODUITS CHIMIQUES

L'origine et le degré de pureté des produits chimiques utilisés dans cette étude sont indiqués dans le tableau 3.4.

| Nom de produit | Nom de fournisseur | Pureté % |
|---|---|---|
| Kérosène | VWR | 97 |
| 1-octanol | Alfa Aesar | 99 |
| Ether diisopropylique | Alfa Aesar | 98 |
| Phénol | ACROS | 98-99 |
| Folin-Ciocalteu | Alfa Aesar | 98 |
| Chlorure de potassium | V W R | 99 |
| Acide chlorhydrique | V W R | 37 |
| Di-hydrogènophosphate de potassium | V W R | 99 |
| Borate de sodium | V W R | 95 |
| Di-sodium hydrogènophosphate | V W R | 99 |
| Hydroxyde de sodium | Carlo Erba | 97,5 |

*Tableau 3.4 : Origine et degré de pureté des produits chimiques utilisés.*

Les huiles de tournesol et de colza proviennent de la grande distribution.

L'huile de colza utilisée a été achetée à deux moments différents. Entre les deux instants, le fournisseur a changé et l'huile de colza aussi. Nous noterons ces deux huiles par la suite colza1 et colza2.

Les solutions phénolées modèles sont préparées en dissolvant le phénol correspondant avec une solution tampon de pH donné. Elles sont conservées à l'obscurité afin de les protéger de la lumière et d'éviter tout vieillissement des constituants de l'échantillon.

Dans le cas de l'huile de colza1, nous choisissons de travailler avec des solutions tamponnées, afin que le pH du milieu soit maintenu constant, même par un faible ajout involontaire de base.

Dans le cas de l'huile de colza2, nous choisissons de travailler avec une solution acide tamponnée et une solution basique non tamponnée. Avec cette deuxième huile nous n'avons pas pu travailler avec une solution basique tamponnée.

La description de la méthode permettant de préparer les solutions tampons (Handbook of chemistry & physics, 2003-2004) se trouve en annexe 2.

Les solutions aqueuses sont préparées en utilisant de l'eau déminéralisée, gracieusement fournie par le laboratoire de chimie analytique de l'IUT de Rouen.

Lors de l'étude, le risque chimique a été limité en réalisant les manipulations sous sorbonne à parois latérales et à fermeture frontale.

## 3.5 METHODES ANALYTIQUES

Au cours de l'étude, la concentration de phénol et le pH du milieu varient. Nous cherchons à mettre au point une méthode d'analyse permettant d'accéder aux concentrations de phénol, pour tous les échantillons prélevés.

### 3.5.1 La mesure du pH

Le pH de tous les échantillons aqueux est mesuré à l'aide du pH-mètre Nichipet EX. Le pH-mètre est étalonné mensuellement avec quatre solutions différentes. Toutes les mesures sont réalisées à la température ambiante proche de 20°C.

### 3.5.2 La détermination de la concentration de phénol

Il existe plusieurs méthodes de dosage du phénol. Nous en décrivons deux en annexe 3. La première est réalisée par spectrophotométrie d'absorption à 270 nm. La seconde utilise la méthode de Folin-Ciocalteu, qui consiste à former un complexe et à l'analyser par spectrophotométrie d'absorption à 765 nm ou à 785 nm.

Ayant une technique permettant l'analyse du phénol, nous allons choisir une phase organique et déterminer le pH des solutions aqueuses permettant un traitement optimal des solutions phénolées. C'est pourquoi, nous allons déterminer les coefficients de partage du phénol entre une phase aqueuse de pH donné et une phase organique.

## 3.6 ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

L'objectif est de choisir une phase organique et de déterminer le pH des solutions aqueuses permettant ensuite d'étudier l'influence de divers paramètres sur la récupération du phénol dans le contacteur. Nous allons déterminer la façon dont le phénol se répartit à l'équilibre entre une phase aqueuse de pH donné et une phase organique. Pour cela nous déterminons les concentrations de phénol à l'état d'équilibre dans la phase aqueuse et dans la phase organique. La distribution du phénol entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage, appelé aussi coefficient de distribution. Cette grandeur est particulièrement importante en extraction. Les solutions utilisées étant diluées, les coefficients d'activité sont voisins de un et le coefficient de distribution s'obtient selon :

$$m = \frac{C^*_{org}}{C^*_{aq}} \tag{3.1}$$

### 3.6.1 Le mode opératoire

Cinq phases organiques sont testées : le kérosène, le 1-octanol, l'éther diisopropylique, l'huile de tournesol et l'huile de colza1. Les essais sont réalisés avec des solutions aqueuses ayant les concentrations de phénol : 40, 60, 80 et 100 $mg.L^{-1}$. Ces concentrations sont choisies car elles entraînent la disparition de la vie aquatique dans les 96 heures (Huang et al., 2007; Huang et al., 2008).

En fonction du pH de la phase aqueuse, l'espèce phénol existe sous la forme de molécule de phénol et / ou sous la forme d'ion phénolate. Afin d'avoir qu'une seule de ces deux espèces présente dans la phase aqueuse, nous choisissons de travailler à pH 7 et à pH 13 car en utilisant l'équation (1.1), nous obtenons :

$$\text{à } pH = 7 : \quad \frac{C_{phénolate}}{C_{phénol}} = 10^{-2,9} \text{ et la molécule phénol est prépondérante} \tag{3.2}$$

$$\text{à } pH = 13 : \quad \frac{C_{phénolate}}{C_{phénol}} = 10^{3,1} \text{ et l'ion phénolate est prépondérant} \tag{3.3}$$

Dans une ampoule à décanter de 200 mL, 50 mL de phase organique et 50 mL de phase aqueuse sont introduits. Le mélange est agité manuellement et lentement, pendant environ trente secondes, afin d'éviter l'obtention de mousses à l'interface qui pourraient entraver le transfert de matière. Il est ensuite laissé à décanter pendant 24 heures. Après ce laps de temps

l'équilibre est atteint. Un échantillon de la phase aqueuse est ensuite prélevé et analysé. Cet échantillon est analysé trois fois consécutivement et la valeur moyenne est considérée pour calculer la concentration de la phase aqueuse à l'équilibre. Les analyses sont effectuées immédiatement après la séparation des phases.

La concentration de la phase organique à l'équilibre est obtenue en réalisant un bilan de matière :

$$C^{*}_{org} = \frac{V_{aq}\, C_{aq,t=0} - V_{aq}\, C^{*}_{aq}}{V_{org}} = C_{aq,t=0} - C^{*}_{aq} \qquad (3.4)$$

Nous avons effectué nos manipulations à 20°C.

### 3.6.2 Résultats obtenus à pH 7

Nous avons déterminé le coefficient de partage pour les cinq phases organiques sélectionnées et nous avons calculé le coefficient de partage pour chaque système, afin de déterminer le meilleur solvant. Les résultats obtenus à pH 7 sont donnés dans le tableau A4.1 de l'annexe 4 et représentés sur la figure 3.3.

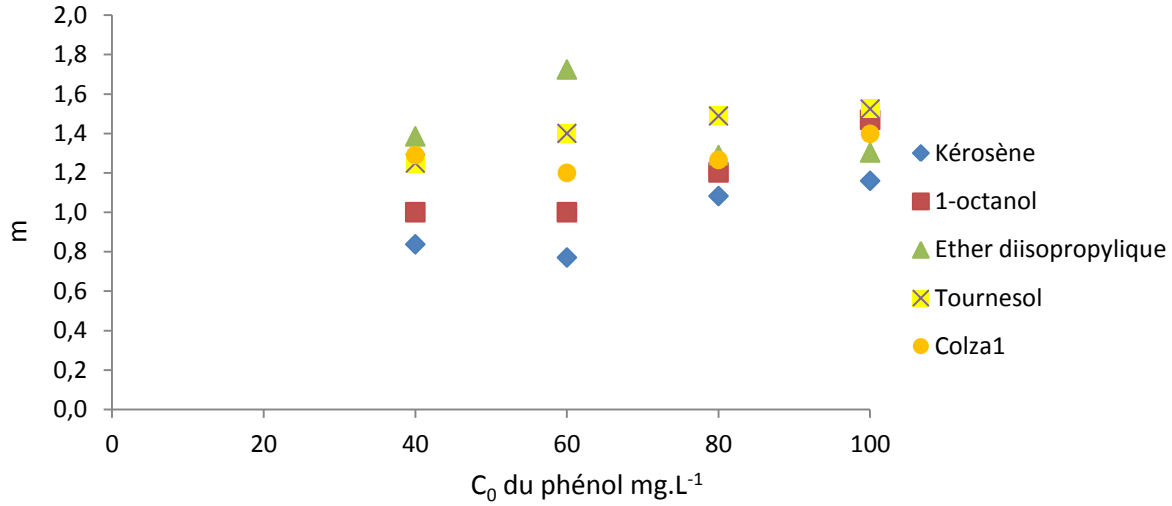



*Figure 3.3 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol et de la phase organique (le pH de la phase d'alimentation est maintenu à 7).*

A la vue de ces résultats, nous constatons que le coefficient de partage augmente progressivement avec la concentration de phénol, excepté pour l'éther diisopropylique.
Le solvant a un pouvoir d'extraction d'autant plus élevé que le coefficient de partage est supérieur à un. Les résultats montrent que le phénol contenu dans une solution aqueuse à pH

7 peut être extrait par les différentes phases organiques utilisées. Néanmoins, l'extraction par les huiles végétales est en général meilleure.

### 3.6.3 Résultats obtenus à pH 13

Le tableau A4.2 de l'annexe 4 reporte les résultats. Ils sont représentés sur la figure 3.4.

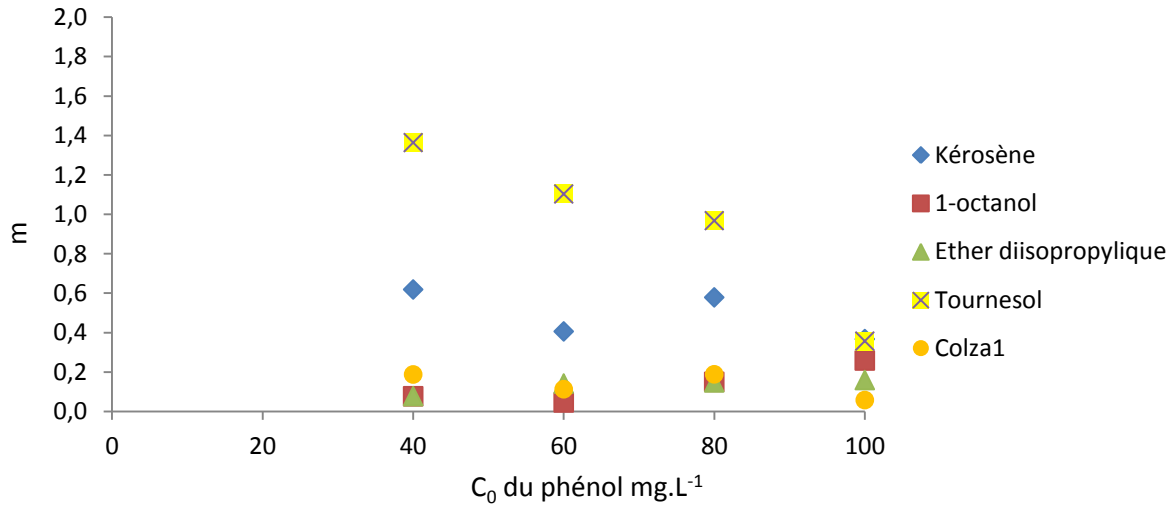



*Figure 3.4 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol et de la phase organique (le pH de la phase aqueuse est maintenu à 13).*

Les résultats montrent des coefficients de partage inférieurs à un, excepté pour l'huile de tournesol ayant été en contact avec des solutions diluées de phénol ($C_0$ < 80 mg.$L^{-1}$). Cette exception est probablement liée aux problèmes de détection de l'huile de tournesol par le spectrophotomètre. Ainsi le phénolate, présent dans une solution aqueuse très basique ne peut être que très faiblement extrait par l'huile de colza1, l'éther diisopropylique et le 1-octanol.

### 3.6.4 Discussion et choix de la membrane liquide

De ces résultats, nous pouvons constater que l'éther diisopropylique et les huiles de colza1 et de tournesol permettent d'extraire près de 60% du phénol présent dans une solution aqueuse de pH 7. De plus, l'éther diisopropylique et l'huile de colza1 n'extraient quasiment pas d'ion phénolate, contenu dans une solution aqueuse de pH 13.

Deux critères sont retenus pour choisir la phase organique :

- la toxicité de la phase organique vis-à-vis de l'environnement
- la valeur des coefficients de partage avec les phases aqueuses pH 7 et pH 13

Ainsi, l'huile de colza1 est sélectionnée, car elle présente l'avantage de ne pas toxique, de ne pas être soluble dans les solutions aqueuses, garantissant ainsi une absence de pollution des phases aqueuses. Dans l'annexe 5, nous rappelons des généralités sur l'huile de colza.

### 3.6.5 Résultats complémentaires obtenus avec l'huile de colza1

Il reste à choisir définitivement le pH des solutions aqueuses, qui seront utilisées dans le contacteur. C'est pourquoi, nous décidons de compléter l'étude des équilibres, en prenant cette fois l'huile de colza1 et des solutions aqueuses ayant une concentration égale à 100 $mg.L^{-1}$ et ayant un pH égal à 2, 7, 10, 12 et 13. Les expériences sont réalisées comme indiqué au paragraphe 3.6.1. Le tableau A4.3 de l'annexe 4 regroupe les résultats. Ils sont représentés sur la figure 3.5.

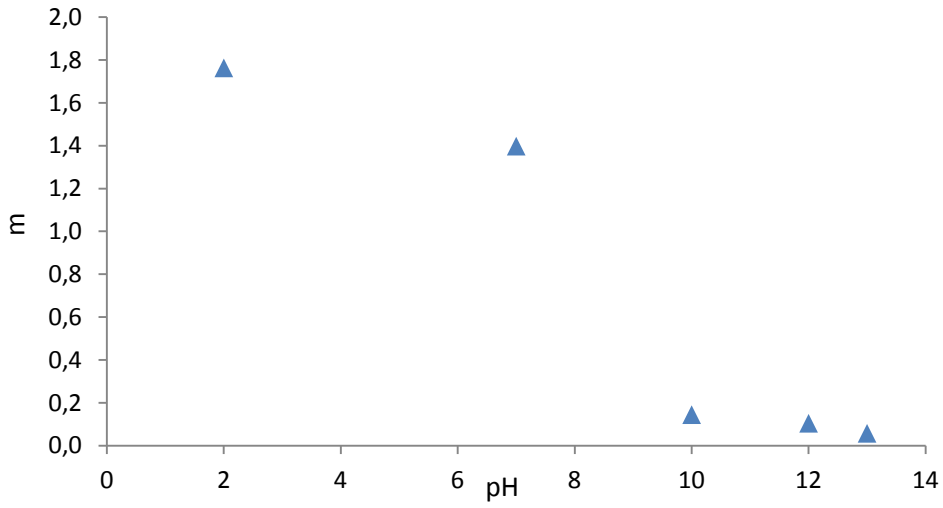



*Figure 3.5 : Evolution du coefficient de partage m en fonction du pH (concentration initiale de phénol : 100 $mg.L^{-1}$).*

Ces résultats montrent que le phénol contenu dans une solution aqueuse à pH 2 ou 7 est extrait en grande partie par l'huile de colza1. De plus le phénol contenu dans l'huile de colza1 peut être extrait en totalité par une solution aqueuse à pH 12 ou à pH 13. Ainsi, si dans le contacteur une phase aqueuse d'alimentation de pH 2 ou 7 et une phase aqueuse réceptrice de pH 10, 12 et 13 sont utilisés, l'huile de colza1 pourra être renouvelée.

Nous choisissons de travailler avec une phase aqueuse d'alimentation à pH 2 ou 7 et une phase réceptrice à pH 12 ou 13.

Une étude de l'influence de la température sur l'équilibre des phases est réalisée avec les pH 2 et 13. Deux températures sont considérées : 23 et 30°C. Ces températures sont proches de la

température de travail. Les résultats sont représentés sur la figure 3.6 et sont reportés dans le tableau A4.4 de l'annexe 4.

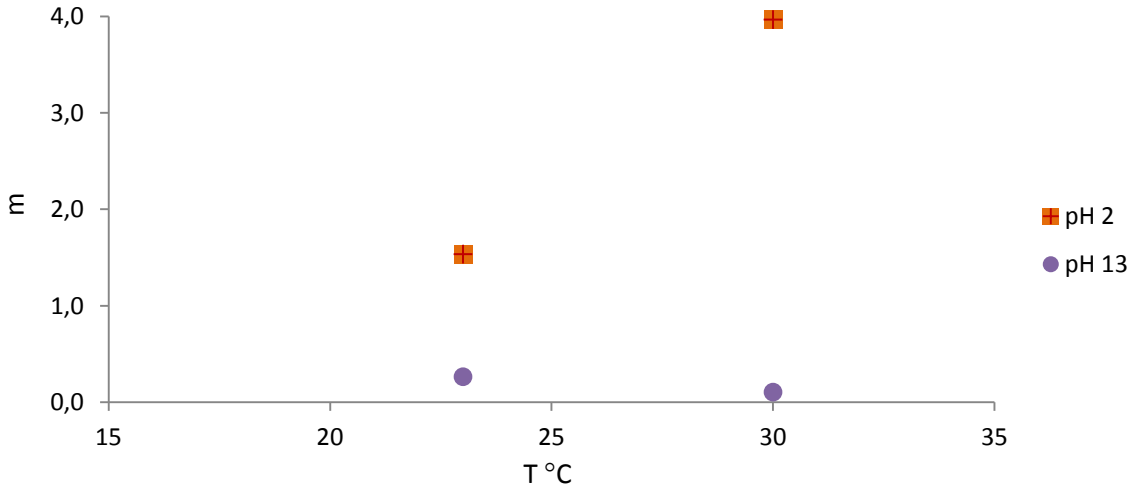



*Figure 3.6 : Coefficients de partage du phénol à différentes températures.*

### 3.6.6 Résultats complémentaires obtenus avec l'huile de colza2

Des expériences sont également menées avec une deuxième huile de colza. Les résultats obtenus à pH 2 sont indiqués dans le tableau A4.5 de l'annexe 4 et représentés sur la figure 3.7.

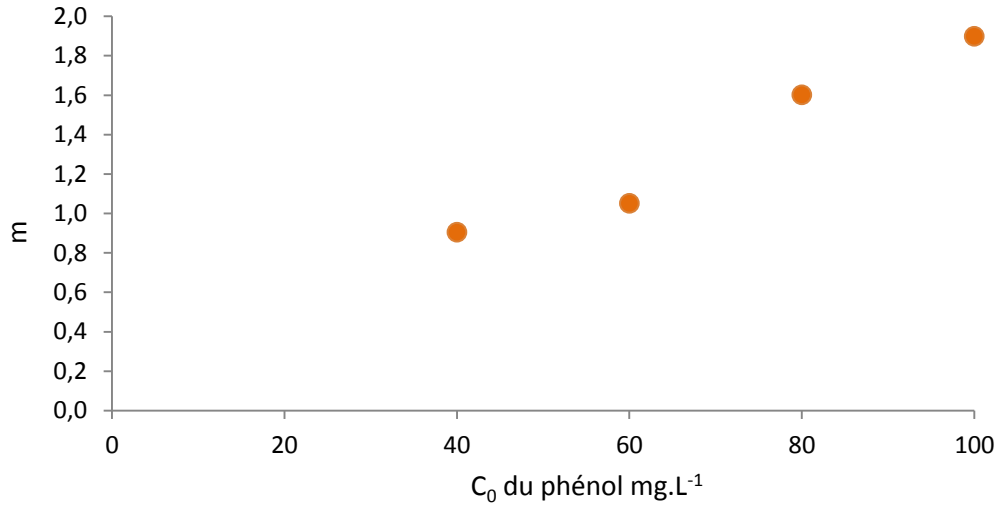



*Figure 3.7 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol (le pH de la phase d'alimentation est maintenu à 2).*

En suite dans le tableau A4.6 de l'annexe 4 reporte les résultats obtenus à pH 13 non tamponnée. La figure 3.8 représente les résultats. Ils montrent des coefficients de partage inférieurs à un, pour l'huile de colza2.

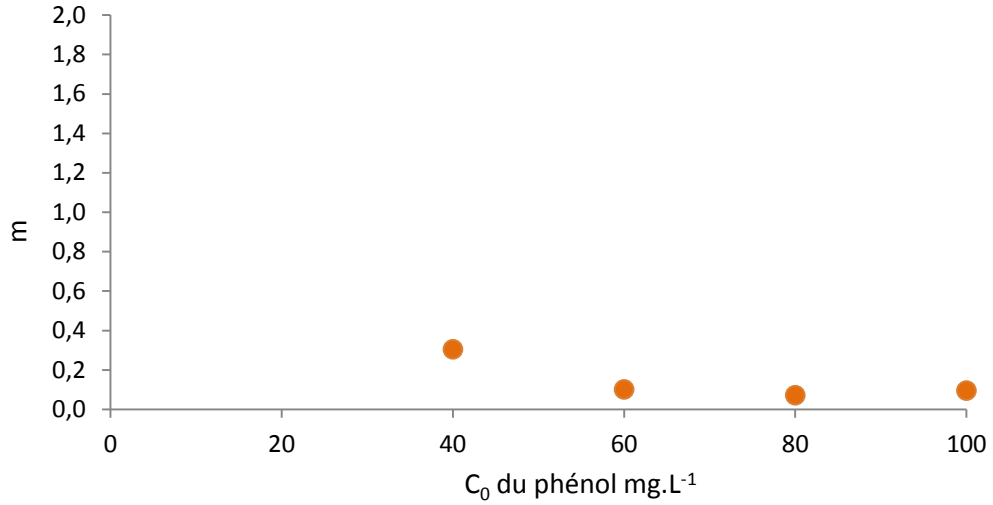



*Figure 3.8 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol (le pH de la phase réceptrice est maintenu à 13).*

### 3.7 MECANISME DE TRANSPORT AUX INTERFACES

Au niveau de l'interface entre la solution aqueuse pH 2 et la phase organique, il y a un simple partage. Le phénol étant soluble dans l'huile est transféré dans la phase organique et la séparation se base sur la différence de solubilité du phénol entre les deux phases, selon :

$$\text{phénol}_{\text{phase aqueuse}} \leftrightharpoons \text{phénol}_{\text{phase organique}} \qquad (3.5)$$

Au niveau de l'interface entre la phase organique et la solution aqueuse pH 13, il existe une réaction instantanée et irréversible, entre le phénol contenu dans la phase organique et l'ion hydroxyde, présent dans la phase aqueuse, avec formation de l'ion phénolate selon :

$$C_6H_5OH + OH^- \rightarrow C_6H_5O^- + H_2O \qquad (3.6)$$

Au cours de cette réaction l'ion phénolate est formé. Il est insoluble dans la phase organique et ne peut donc pas diffuser en retour. Il faut néanmoins s'assurer qu'il y ait assez d'hydroxyde de sodium pour réagir de manière stœchiométrique avec le phénol, présent dans la phase organique.

Ainsi, si la phase organique contient du phénol de concentration C ($g.L^{-1}$), alors la concentration molaire de soude doit au moins être égale à $\frac{C}{94}$ et le pH doit ainsi vérifier :

$$pH \geq -\log\left(\frac{10^{-14}}{C/94}\right) \tag{3.7}$$

car le pH est défini par : pH = - log $C_{H+}$ et le produit ionique de l'eau à 25°C est $10^{-14}$.

Au chapitre suivant, nous réalisons des manipulations dans le pertracteur et la valeur maximale de la concentration de phénol est 300 $mg.L^{-1}$. En appliquent la relation précédente, nous trouvons que le pH de la phase réceptrice doit être au moins égal à 11,5. En choisissant de travailler à pH 12 ou pH 13, cette condition est validée.

# CHAPITRE 4: PERTRACTION DU PHENOL

Grâce à l'obtention des coefficients de partage du phénol, entre des solutions aqueuses de pH donné et une phase organique constituée d'huile de colza, nous avons montré au chapitre précédent, qu'il est possible d'extraire le phénol présent en milieu acide par de l'huile de colza. De plus, le phénol ainsi récupéré peut être à nouveau extrait par une phase aqueuse basique.

Dans ce chapitre, nous montrons que le phénol peut être récupéré par un tel système, en utilisant le pertracteur décrit au chapitre III. Il est utilisé en système fermé, semi-ouvert et ouvert.

## 4.1 ETUDE EN SYSTEME FERME

Afin de vérifier qu'il est possible de récupérer le phénol en utilisant le pertracteur, une étude en système fermé est réalisée. L'influence de plusieurs paramètres sur le transfert de phénol est étudiée. Ces paramètres sont la concentration initiale de phénol, la vitesse de rotation des disques, le volume de phase organique et le pH initial de la phase aqueuse.

### 4.1.1 Mode opératoire

La figure 4.1 indique le schéma du contacteur.

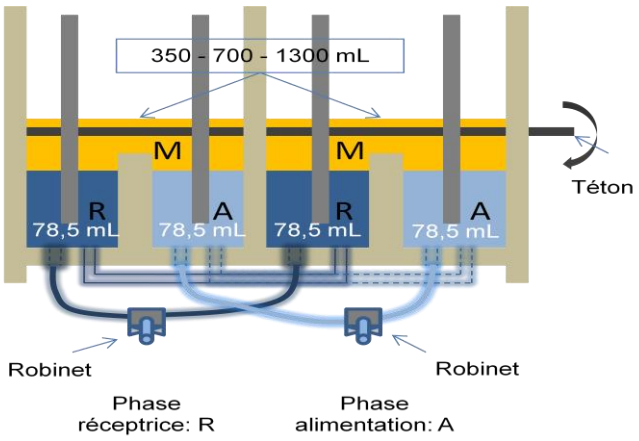



*Figure 4.1 : schéma du contacteur fonctionnant en mode fermé.*

Au départ, la solution à traiter A et la phase réceptrice R sont placées dans leurs compartiments respectifs.

Travaillant en système fermé, 175 mL de solution aqueuse de phénol (A) sont introduits dans deux compartiments qui communiquent, à l'aide d'un entonnoir à tige longue. Les deux autres compartiments (R) contiennent 175 mL d'une solution aqueuse de soude. Nous ne pouvons pas utiliser un volume plus grand de chaque phase aqueuse, car sinon il y aurait une communication entre les phases aqueuses de nature différente. Le même volume de chaque phase est utilisé afin d'avoir le même niveau dans chaque compartiment et par conséquent la même surface d'échange interfaciale.

Dès que les quatre compartiments sont remplis, la membrane (M) est ajoutée lentement au dessus, afin d'éviter de créer trop de remous et de mélanger les deux phases aqueuses. La majeure partie des expériences est réalisée avec un volume de 350 mL de membrane, ce volume correspond aux volumes des phases aqueuses. Des essais sont également réalisés avec un volume égal à 700 mL ou 1300 mL.

Avant chaque manipulation, il faut vérifier que la vis maintenant l'axe des disques n'est pas desserrée et que les quatre disques tournent simultanément. La manipulation démarre quand les disques commencent à tourner.

La pertraction est un processus assez lent. C'est pourquoi les manipulations durent six heures. Seule deux manipulations sont arrêtées au bout de deux heures et demi de fonctionnement. De plus, à partir de six heures de fonctionnement, des phénomènes d'émulsion sont parfois observés aux interfaces et dans les phases aqueuses. Ces phénomènes conduisent à l'arrêt de l'expérience.

Les tuyaux souples, reliant les étages remplis d'une même phase, sont munis de robinets. Ils permettent d'effectuer des prélèvements d'échantillons.

A intervalle de temps régulier, des prélèvements de 100 µL de chaque phase aqueuse sont réalisés à l'aide d'une micropipette et analysés, afin d'accéder à la concentration de phénol. Pour chaque phase aqueuse, la fraction de phénol récupéré est estimée. Elle représente la concentration de phénol à un instant t dans la phase aqueuse par rapport à la concentration initiale de phénol dans l'alimentation. Elle est calculée selon :

$$\text{fraction}(t) = \frac{C(t)}{C_{A0}} \tag{4.1}$$

La manipulation s’arrête dès que nous arrêtons la rotation des disques. Les phases aqueuses et organique sont récupérées et placées dans une ampoule à décanter. La phase organique est régénérée comme indiqué en annexe 6. La phase aqueuse est mise dans un bidon de récupération, afin d’être détruite ultérieurement. Le pertracteur est ensuite nettoyé à l’eau et séché avec de l’air comprimé.

Dans le tableau 4.1 sont reportées les conditions opératoires des manipulations réalisées.

| N° de l'essai | Concentration initiale de l'alimentation $mg.L^{-1}$ | pH de la phase de l'alimentation | Vitesse de rotation des disques $tr.min^{-1}$ | pH de la phase réceptrice | Volume de la phase organique mL | Nature de la phase organique |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 50 | 2 | 1 | 13 | 350 | Colza1 |
| 2 | 100 | 2 | 1 | 13 | 350 | Colza1 |
| 3 | 300 | 2 | 1 | 13 | 350 | Colza1 |
| 4 | 100 | 7 | 0,25 | 12 | 350 | Colza1 |
| 5 | 100 | 7 | 0,5 | 12 | 350 | Colza1 |
| 6 | 100 | 7 | 0,5 | 13 | 350 | Colza1 |
| 7 | 100 | 7 | 1 | 13 | 350 | Colza1 |
| 8 | 100 | 7 | 1,5 | 13 | 350 | Colza1 |
| 9 | 100 | 2 | 0,5 | 13 | 350 | Colza1 |
| 10 | 100 | 2 | 1,5 | 13 | 350 | Colza1 |
| 11 | 100 | 2 | 1 | 13 | 700 | Colza1 |
| 12 | 100 | 2 | 1,5 | 13 | 700 | Colza1 |
| 13 | 100 | 7 | 1,5 | 13 | 700 | Colza1 |
| 14 | 300 | 2 | 0,5 | 13 | 350 | Colza1 |
| 15 | 300 | 2 | 0,5 | 13 | 700 | Colza1 |
| 16 | 300 | 2 | 1 | 13 | 700 | Colza1 |
| 17 | 300 | 2 | 1 | 13 | 1300 | Colza1 |
| 18 | 50 | 2 | 1 | 13 | 350 | Colza2 |
| 19 | 100 | 2 | 1 | 13 | 350 | Colza2 |
| 20 | 300 | 2 | 1 | 13 | 350 | Colza2 |
| 21 | 100 | 2 | 0,5 | 13 | 350 | Colza2 |
| 22 | 100 | 2 | 1,5 | 13 | 350 | Colza2 |
| 23 | 100 | 2 | 1 | 13 | 700 | Colza2 |
| 24 | 300 | 2 | 0,5 | 13 | 350 | Colza2 |
| 25 | 100 | 7 | 0,5 | 13 | 350 | Colza2 |

*Tableau 4.1 : Paramètres utilisés lors de l'étude en système fermé.*

Nous présentons les résultats en deux temps : d'abord ceux correspondants à l'huile de colza1 puis ceux obtenus avec l'huile de colza2.

### 4.1.2 Influence de la concentration du phénol, en utilisant l'huile de colza1

Dans les effluents industriels, la concentration de phénol est susceptible de varier fortement. Il est donc nécessaire d'étudier son influence sur le transfert de matière. Des manipulations sont réalisées avec les concentrations initiales de phénol égales à 50, 100 et 300 $mg.L^{-1}$. Elles correspondent aux essais 1, 2 et 3.

Les figures 4.2 et 4.3 indiquent l'évolution temporelle de la fraction de phénol présent respectivement dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice.

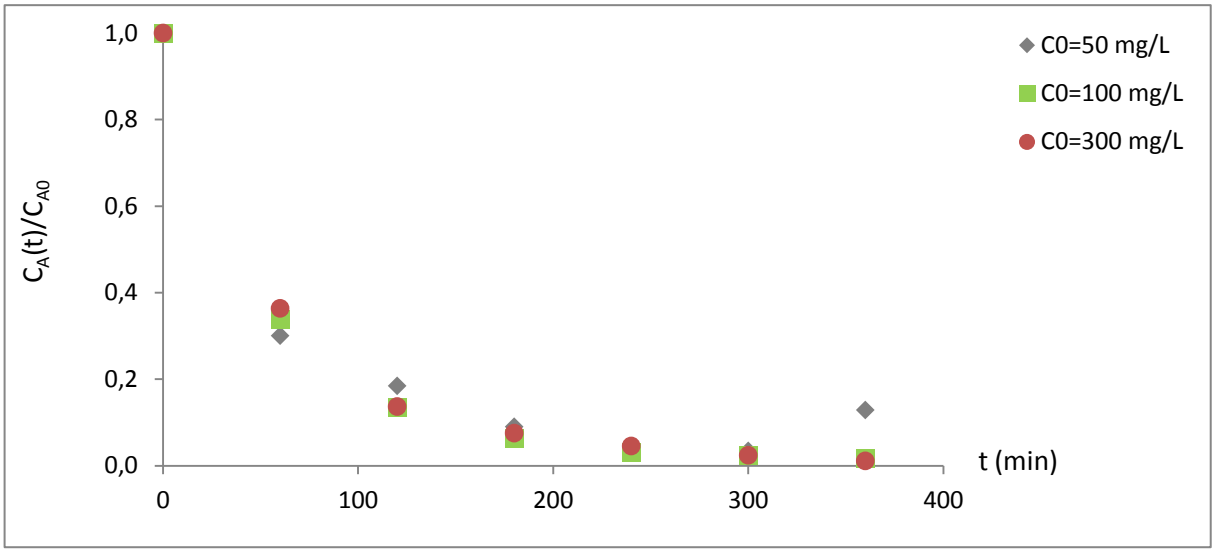



*Figure 4.2 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, N=1 $tr.min^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 1 à 3).*

Nous constatons que courbes suivent la même évolution : les concentrations de phénol décroissent au cours du temps : le phénol est extrait par la membrane. Le pertracteur permet de traiter des solutions de phénol jusqu'à des concentrations de 300 $mg.L^{-1}$. Lorsque la concentration de la solution initiale diminue, les fractions de phénol transférées entre la solution aqueuse et la membrane augmentent. Les courbes obtenues sont peu dépendantes de la concentration initiale de phénol et au bout de six heures de fonctionnement, 98% du phénol initial est transféré. Nous constatons que le dernier point obtenu lors de l'essai 1 ($C_0$ = 50 $mg.L^{-1}$) n'est pas correct. Il est donc possible que des émulsions apparaissent dans la phase aqueuse et qu'elles provoquent ainsi des interférences au niveau de l'analyse. Ce phénomène

est amplifié en utilisant de faibles concentrations de phénol et de l'huile de colza1. Ce phénomène n'est pas observé avec l'essai 18, en utilisant l'huile de colza2.

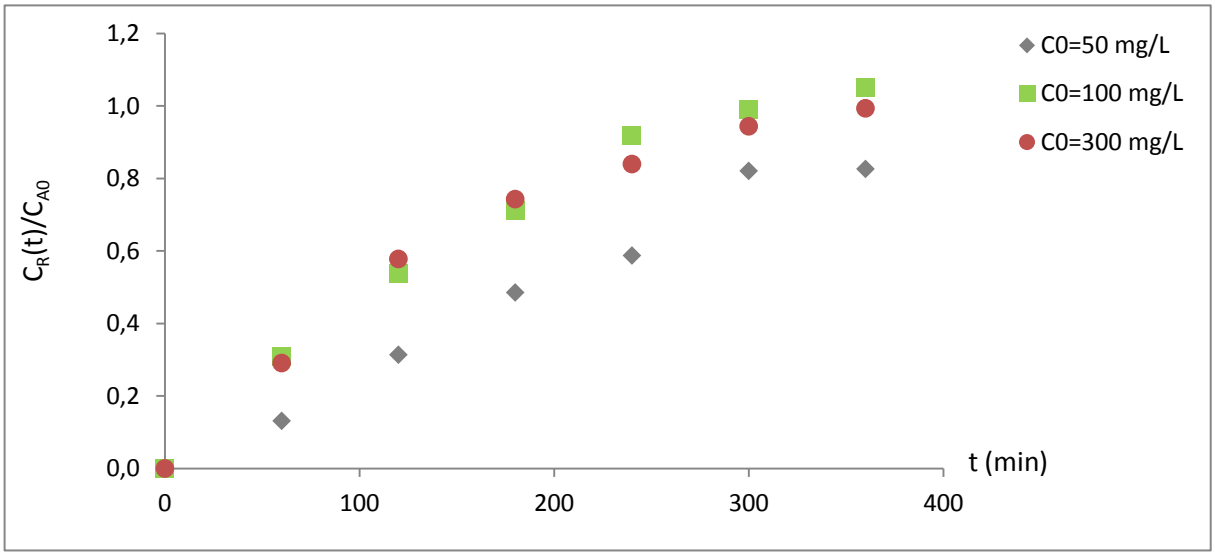



*Figure 4.3 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 1 à 3).*

Dans la phase réceptrice, nous constatons que la fraction de phénol croît au cours du temps : le phénol est extrait par la phase aqueuse. De plus une augmentation de la concentration conduit à augmenter la fraction de phénol transférée : il n'y a pas de saturation de la membrane.

Ainsi la pertraction est efficace pour le traitement de solutions contenant du phénol jusqu'à une concentration égale à 300 mg.L$^{-1}$.

Nous représentons sur la figure 4.4, l'évolution temporelle de la fraction de phénol présent dans les deux phases aqueuses et dans la phase organique, au cours de l'essai 3.

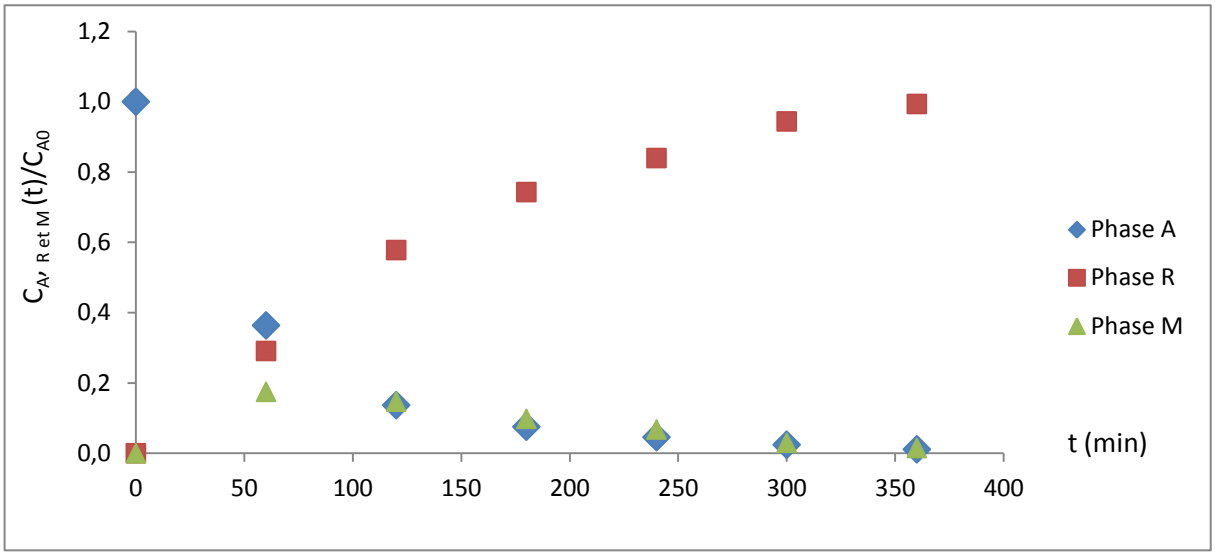



*Figure 4.4 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans les trois phases A, R et M (pH 2, pH=13, N=1 tr.min$^{-1}$, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 3).*

La fraction du phénol présent dans la phase organique augmente rapidement au début. Elle tend vers le zéro à partir de 300 minutes.

### 4.1.3 Influence de la vitesse de rotation des disques, en utilisant l'huile de colza1

Nous étudions l'influence de la vitesse de rotation sur le transfert de matière. Lors du choix de la vitesse de rotation, il faut s'assurer qu'il n'y ait pas de formation d'émulsions à l'interface. Nous constatons que cette émulsion apparaît dès 2 tr.min$^{-1}$. Quatre vitesses de rotation sont donc utilisées. Ce sont 0,25 ; 0,5 ; 1 et 1,5 tr.min$^{-1}$. Les essais 2 et de 4 à 10 correspondent aux manipulations effectuées.

Les évolutions temporelles de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation sont indiquées aux figures 4.5, 4.6 et 4.7.

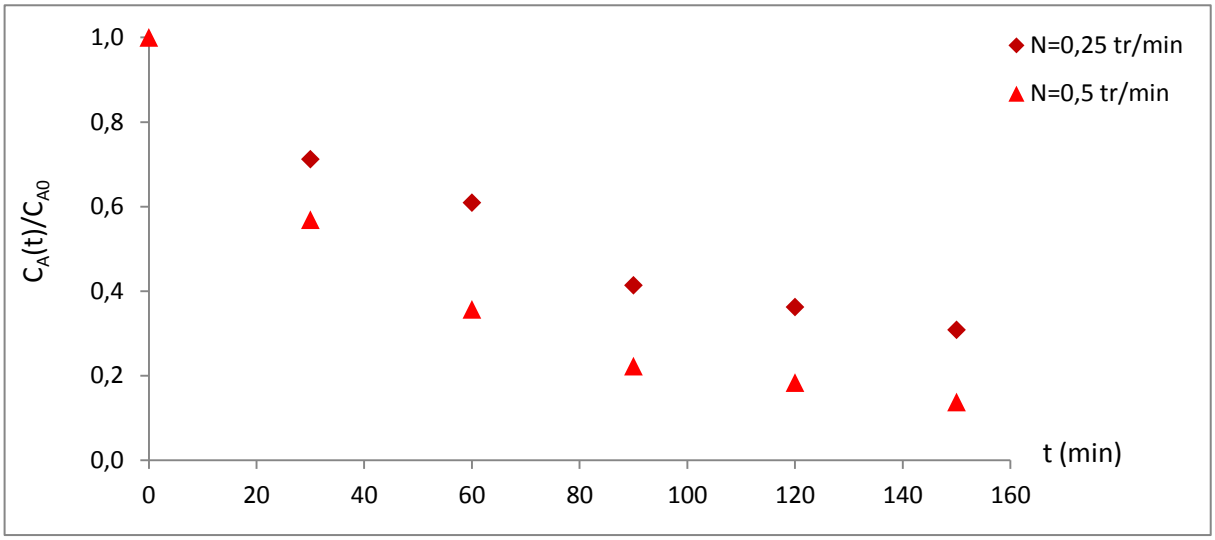



*Figure 4.5 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 7, pH 12, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 4 et 5).*

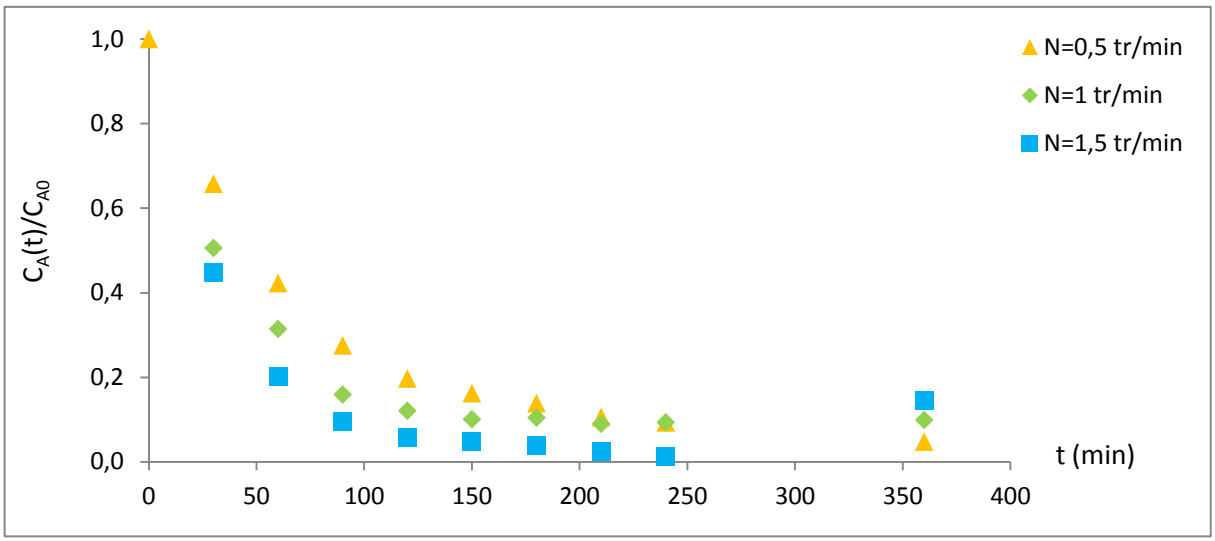



*Figure 4.6 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 7, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 à 8).*

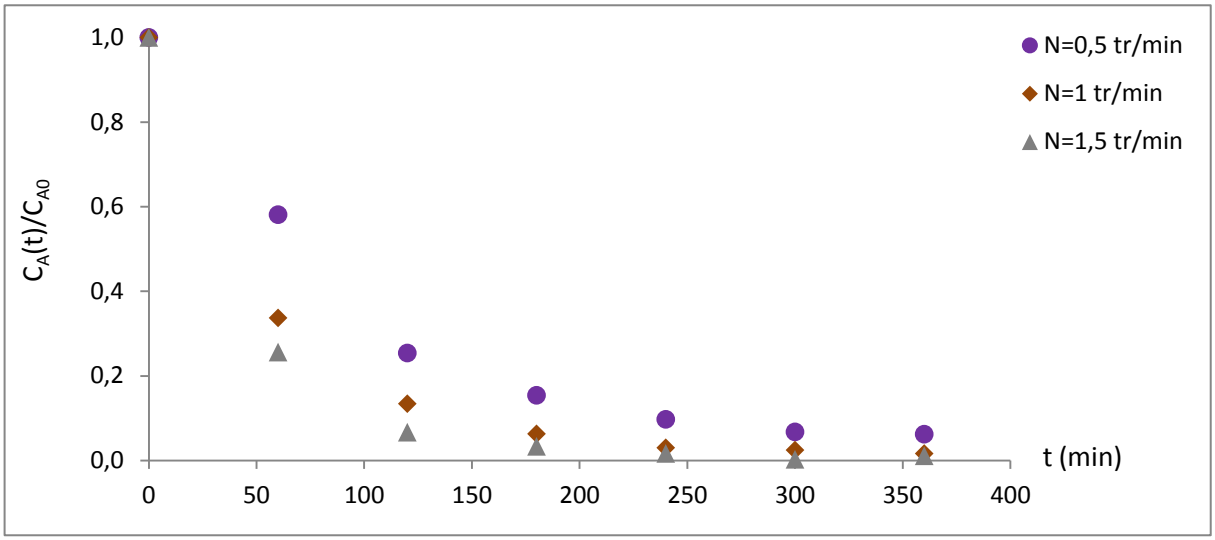



*Figure 4.7 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 9, 2 et 10).*

Nous constatons que le dernier point de l'essai 8 n'est pas cohérent.

Nous pouvons constater qu'une augmentation de la vitesse de rotation des disques entraîne de plus faibles fractions de phénol dans la phase d'alimentation : la cinétique de transfert est proportionnelle à la vitesse de rotation des disques. Ainsi, en accroissant la vitesse de rotation, les films aqueux sur les disques se renouvellent plus rapidement et la cinétique de transfert est plus rapide.

Les résultats obtenus dans la phase réceptrice sont indiqués sur les figures 4.8, 4.9 et 4.10.

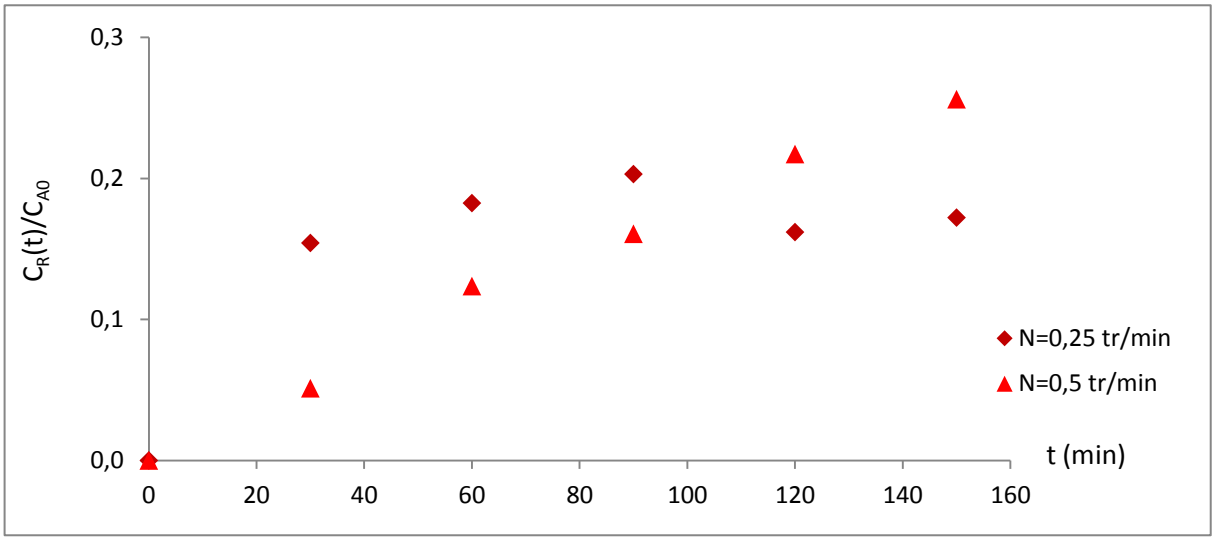



*Figure 4.8 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 12, pH 7, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 4 et 5).*

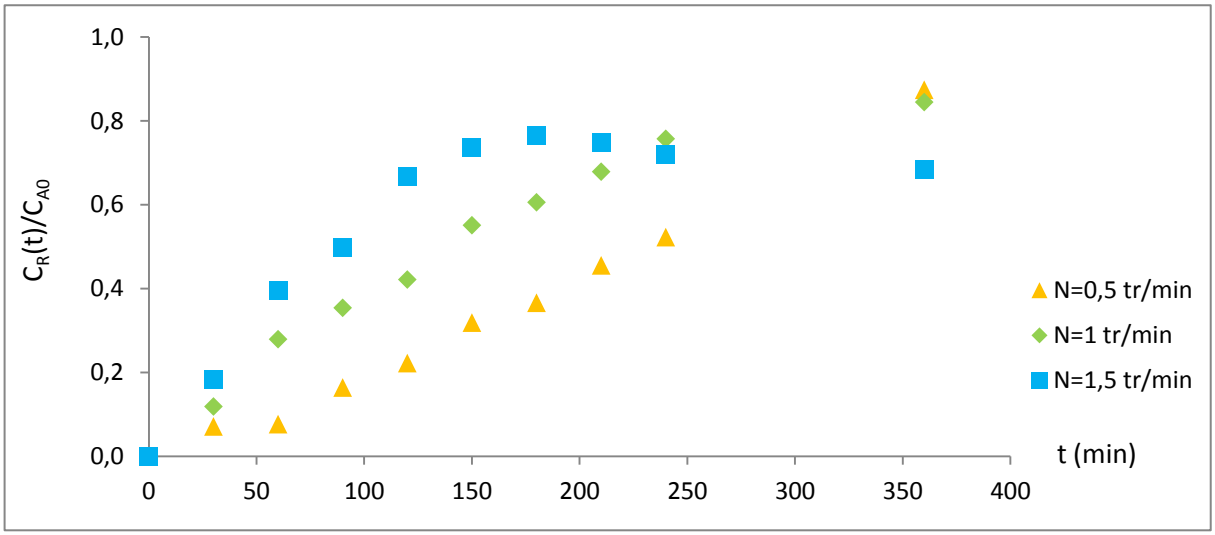



*Figure 4.9 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 7, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 à 8).*

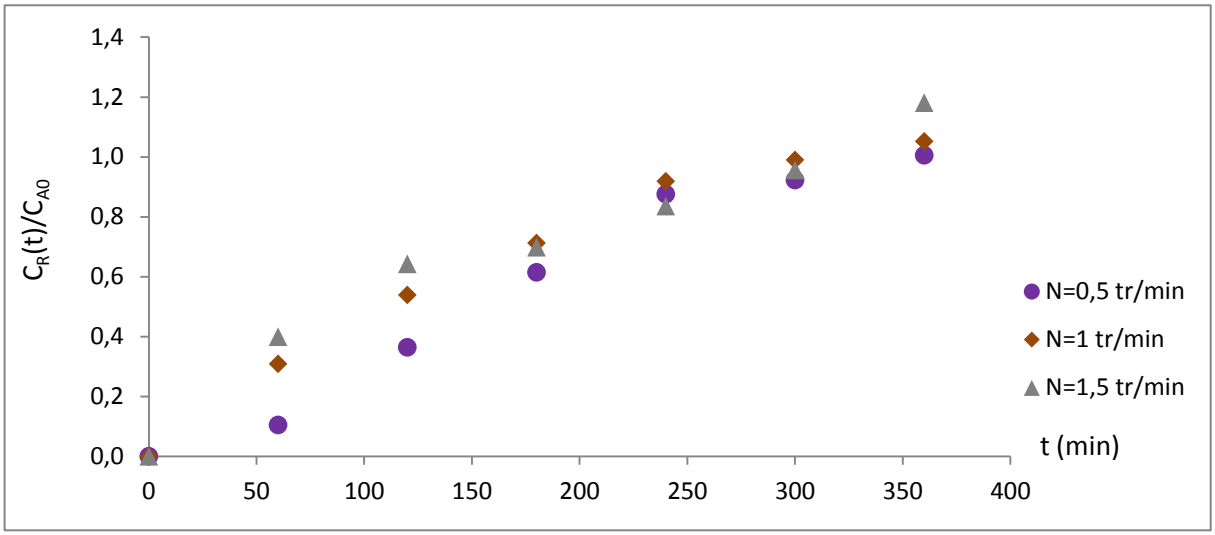



*Figure 4.10 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 9, 2 et 10).*

Une augmentation de la vitesse de rotation des disques conduit à des fractions plus importantes de phénol dans la phase réceptrice. Le renouvellement des films aqueux sur les disques étant plus important, le transfert de phénol s'accroît. Ce qui corrobore à cette conclusion est le fait que quand nous avons doublé la vitesse de rotation des disques dans les essais 6 et 25 le transfert est amélioré. Nous remarquons que dans les essais 8 et 10 la concentration dans la phase réceptrice varie rapidement au début. Nous pouvons remarquer aussi qu'à partir d'environ 180 minutes, la vitesse de rotation égale à 1,5 tr.min$^{-1}$, ne permet plus d'obtenir des résultats cohérents dans la phase réceptrice, nous remarquons que des émulsions apparaissent à l'interface. Ce phénomène existe au cours des manipulations d'une vitesse de rotation des disques égale à 1,5 tr.min$^{-1}$.

La vitesse de rotation des disques augmente la cinétique de transfert de matière en améliorant le mélangeage des trois phases et le renouvellement des films aqueux. Elle permet ainsi d'améliorer l'efficacité de l'extraction et de la desextraction.

### 4.1.4 Influence du volume de phase organique, en utilisant l'huile de colza1

Jusqu'à présent, les essais sont réalisés avec un volume de phase organique, égal à 350 mL. Il est décidé d'une part de doubler ce volume et d'autre part de remplir le pertracteur afin de voir son influence sur le transfert de matière. Les expériences réalisées correspondent aux essais de 2, 3, 8 et de 10 à 17.

Les résultats sont représentés sur les figures 4.11 à 4.15 pour la phase d'alimentation et sur les figures 4.16 à 4.20 pour la phase réceptrice.

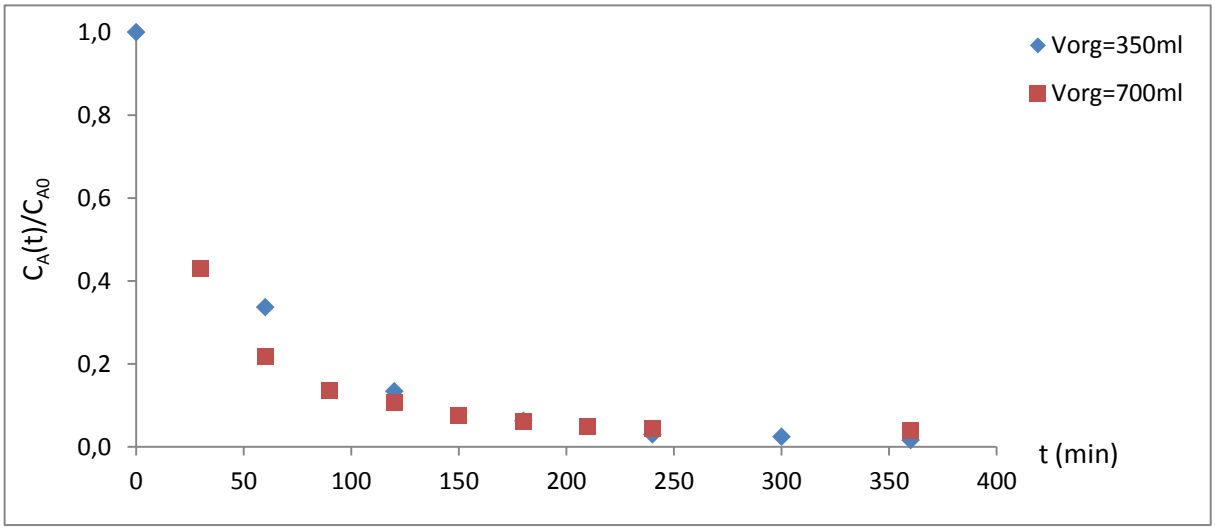



*Figure 4.11 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 2 et 11).*

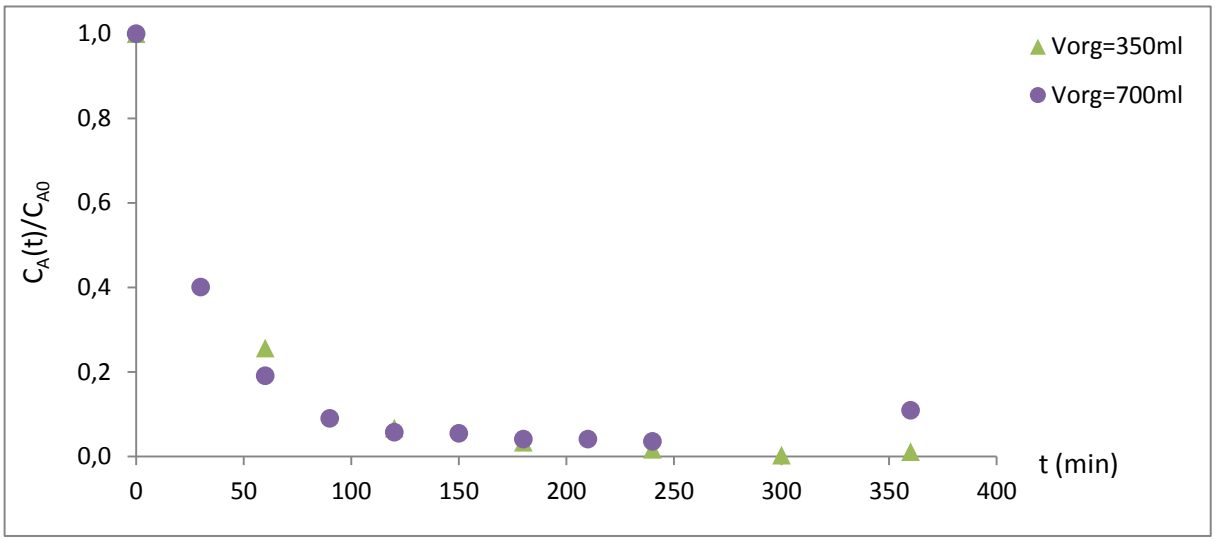



*Figure 4.12 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 10 et 12).*

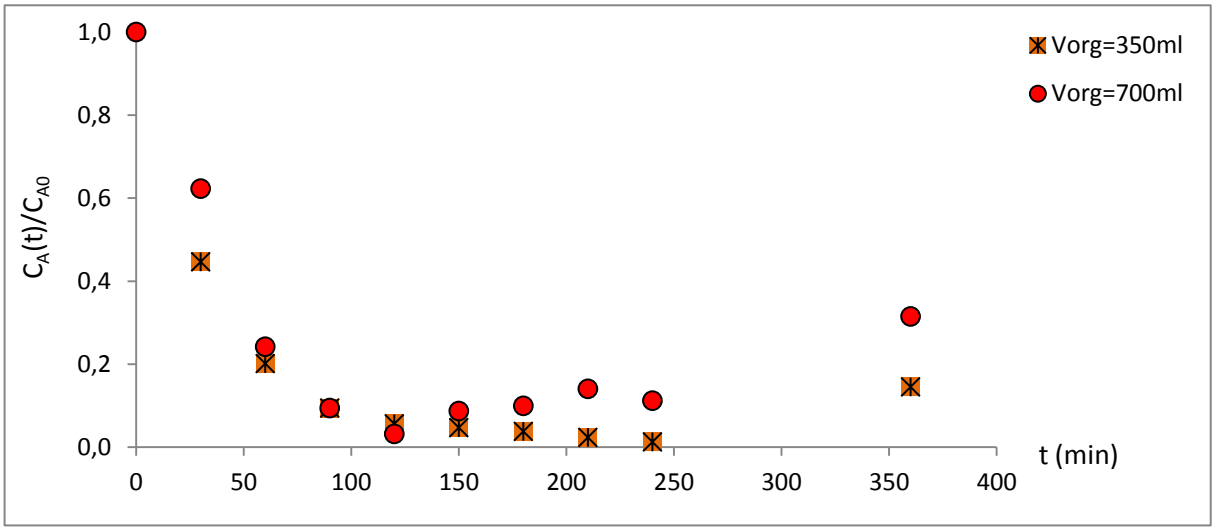



*Figure 4.13 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 7, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 8 et 13).*

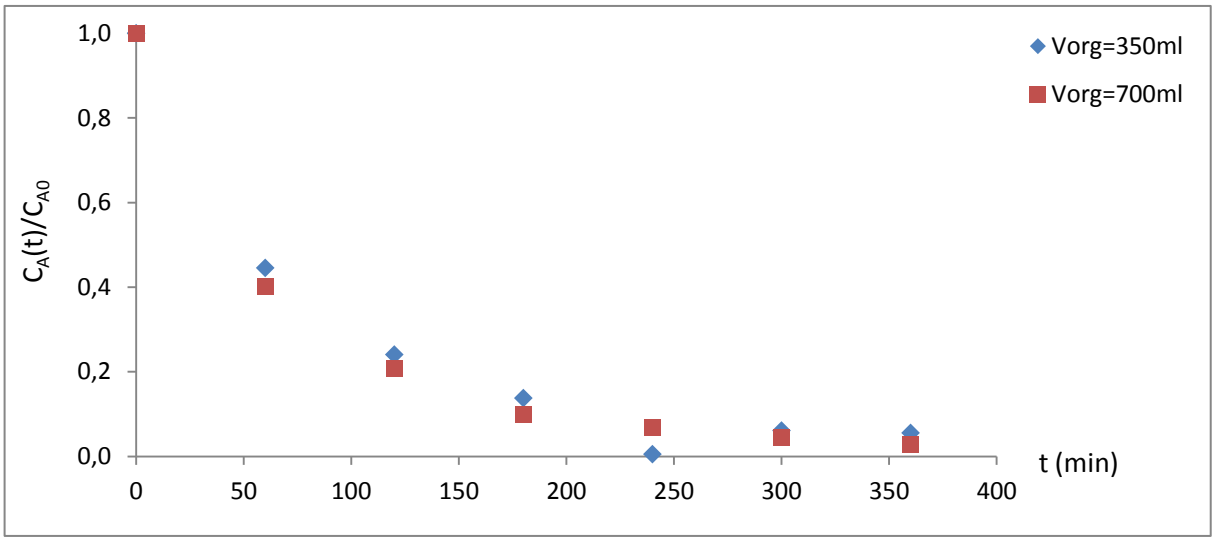



*Figure 4.14 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=0,5 tr.min$^{-1}$ : essais 14 et 15).*

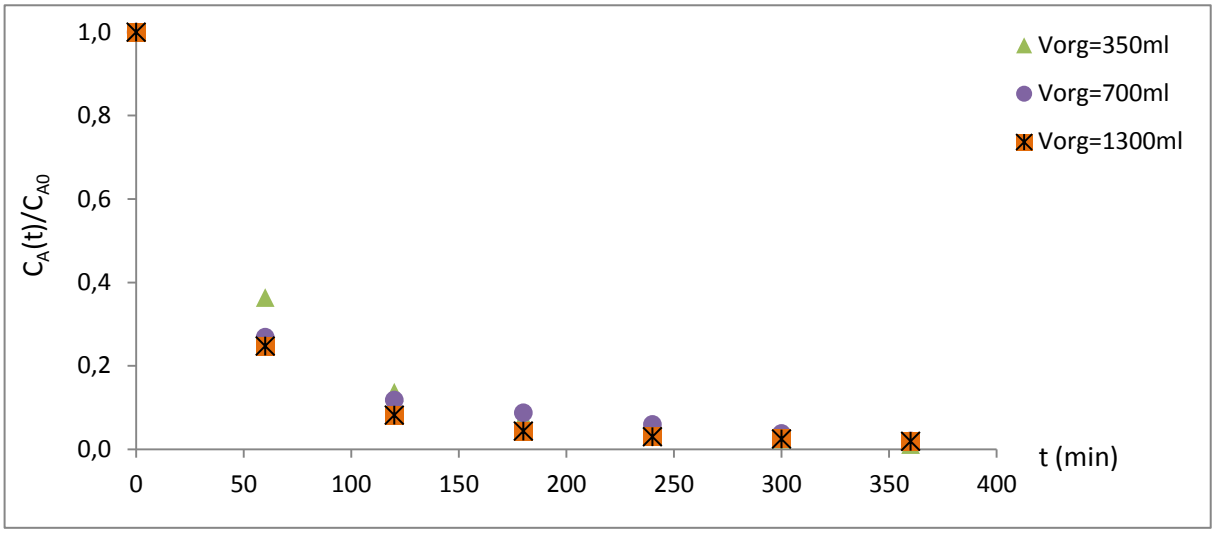



*Figure 4.15 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 3, 16 et 17).*

Nous constatons qu'une augmentation du volume de la phase organique contribue à diminuer faiblement la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation. Toutefois, l'écart entre les courbes étant relativement faible, ce paramètre n'a que peu d'influence sur l'extraction du phénol. Dans les essais 12, 8 et 13, nous avons toujours le problème des émulsions à l'interface et nous remarquons que la vitesse de rotation égale à 1,5 tr.min$^{-1}$, ne permet plus d'obtenir des résultats cohérents dans la phase d'alimentation.

Les résultats obtenus dans la phase réceptrice sont reportés des figures 4.16 à 4.20.

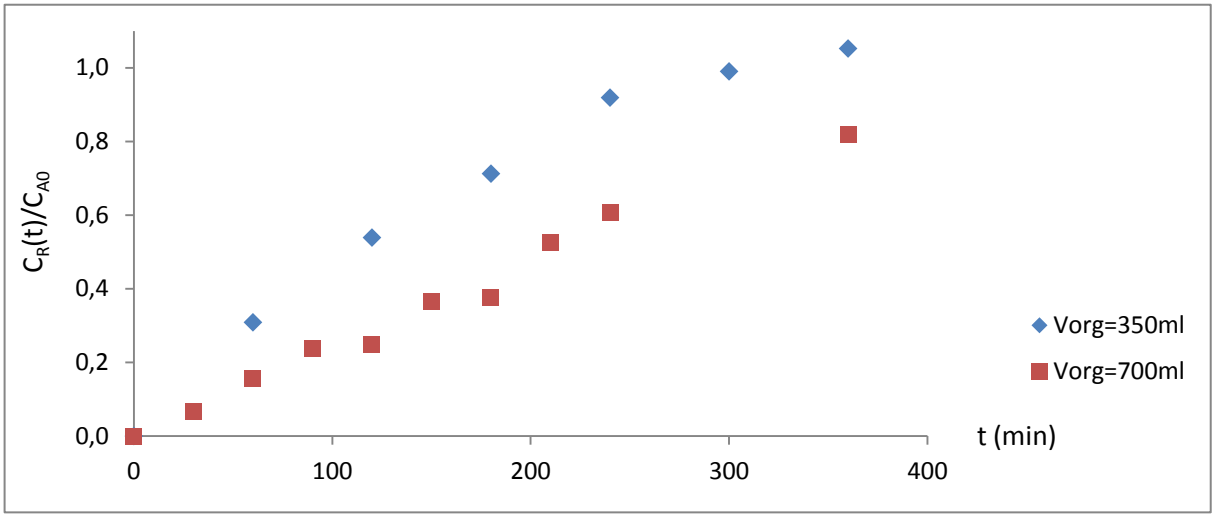



*Figure 4.16 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 2 et 11).*

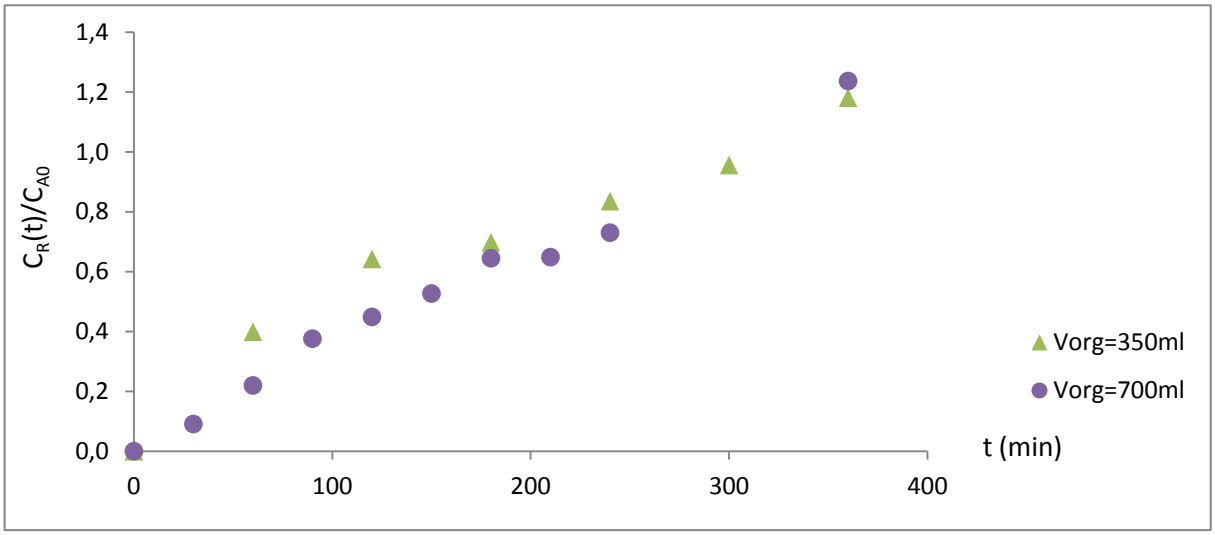



*Figure 4.17 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 10 et 12).*

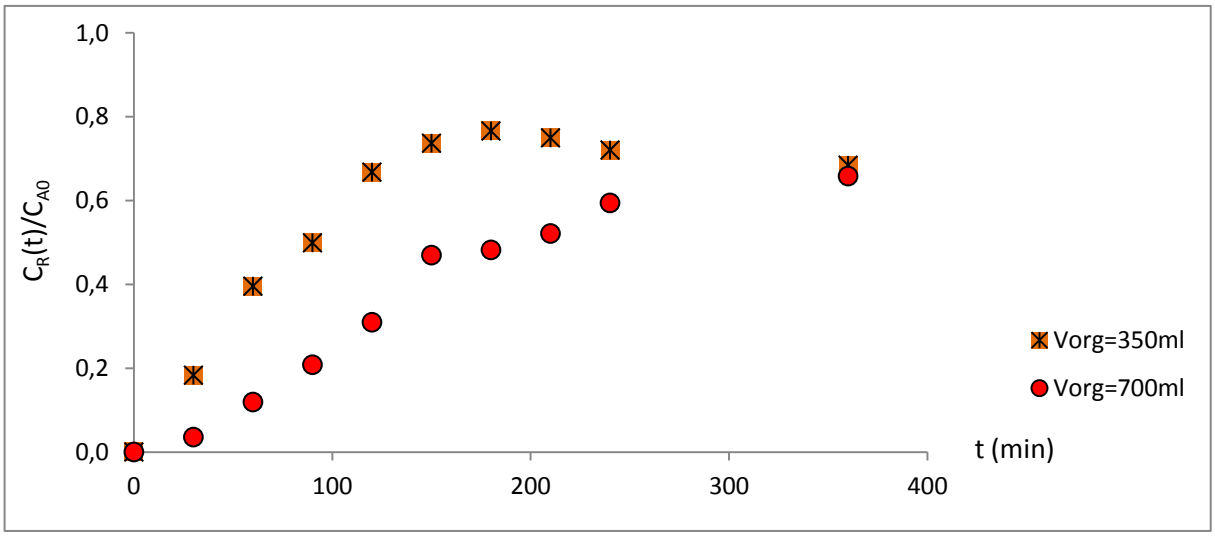



*Figure 4.18 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1,5 tr.min$^{-1}$ : essais 8 et 13).*

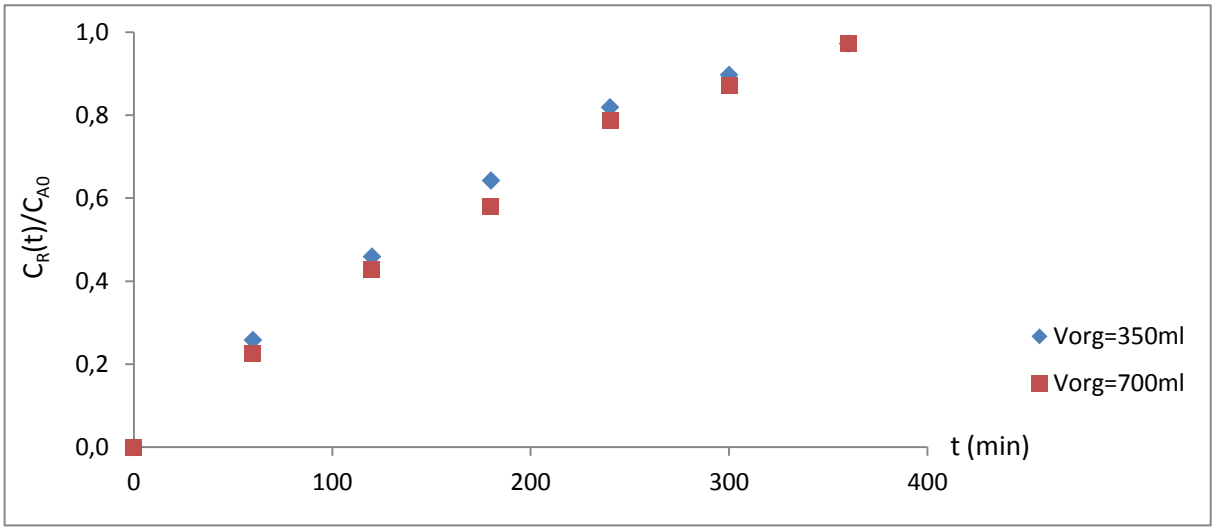



*Figure 4.19 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=0,5 tr.min$^{-1}$ : essais 14 et 15).*

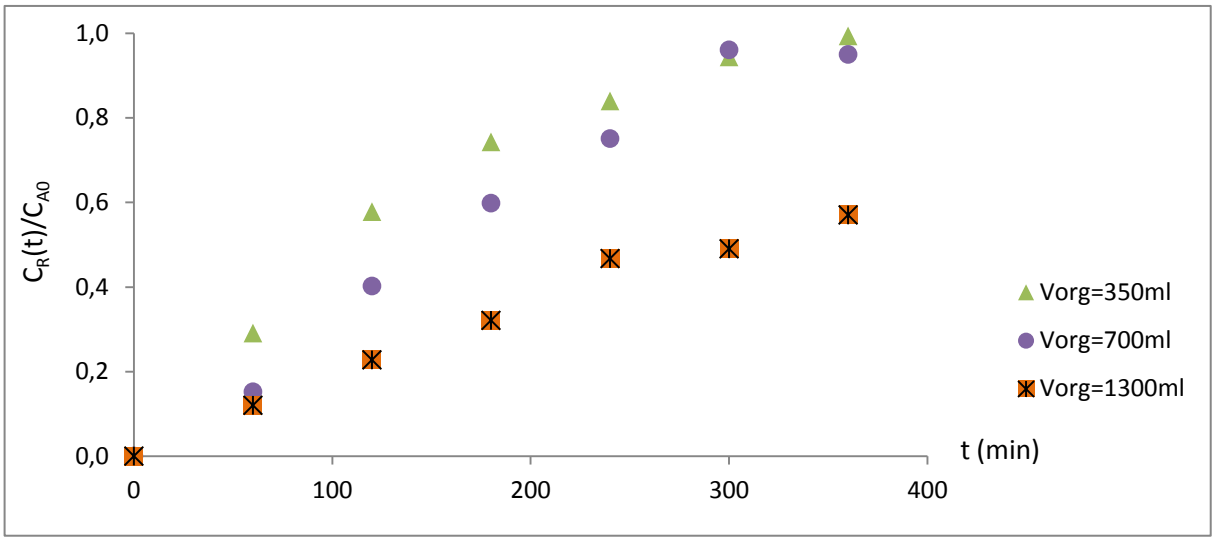



*Figure 4.20 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 3, 16 et 17).*

A l'issue de ces graphes, nous remarquons que des émulsions apparaissent toujours à l'interface pour les essais 10, 12, 8 et 13 qui ont une vitesse de rotation des disques égale à 1,5 tr.min$^{-1}$. Nous constatons aussi que l'utilisation d'un volume de phase organique égal à 350 mL, entraîne une augmentation du transfert de phénol dans la phase réceptrice.

Le volume de la phase organique influence de deux manières le transfert de matière. Il influe d'une part sur la surface d'échange et d'autre part il agit sur la capacité de la phase organique à transférer le phénol. De plus, lorsque le volume de la phase organique augmente, plus rapidement le soluté est extrait de la phase d'alimentation et est accumulé dans la membrane. La phase organique freine alors le transfert de matière à la deuxième interface et le transfert à travers la membrane est donc plus lent et retarde le transfert à la deuxième interface. C'est ce que nous observons sur la figure 4.21, où l'évolution de la fraction de phénol dans la phase organique est représentée en fonction du temps.

Ainsi, il est préférable de travailler avec un volume de phase organique égale à 350 mL.

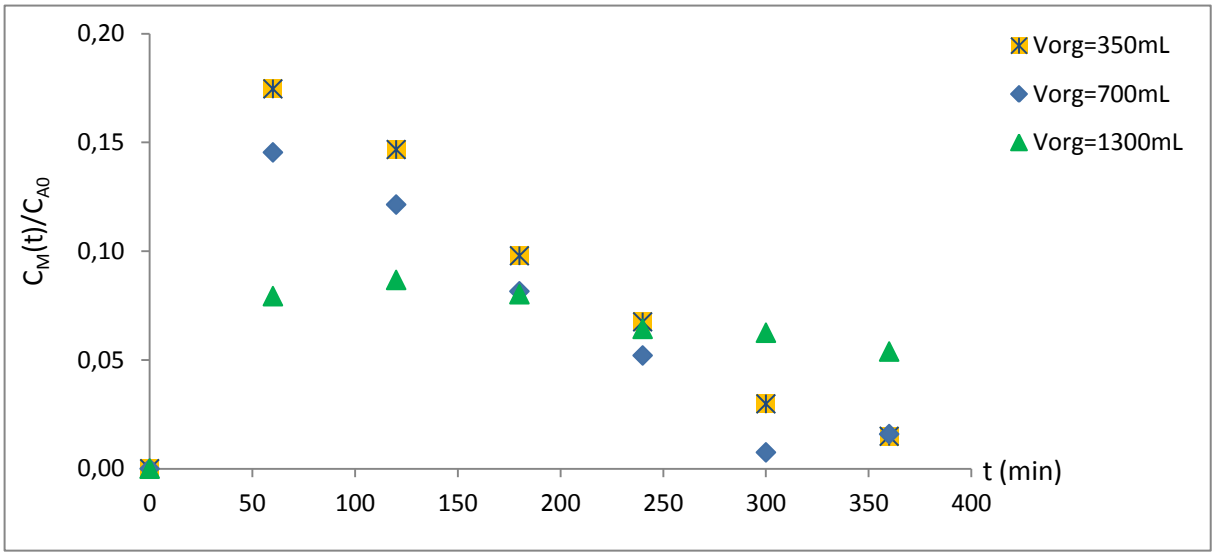



*Figure 4.21 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase organique (pH 2 et 13, N=1 tr.min$^{-1}$ et $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ : essai 3, 16 et 17).*

### 4.1.5 Influence du pH de la solution initiale de phénol, en utilisant l'huile de colza1

Au cours de cette étude, deux pH sont choisis : 2 et 7. Les manipulations correspondent aux essais 6 et 9, 7 et 2, 8 et 10.

Les résultats obtenus dans la phase d'alimentation sont reportés aux figures 4.22 à 4.24.

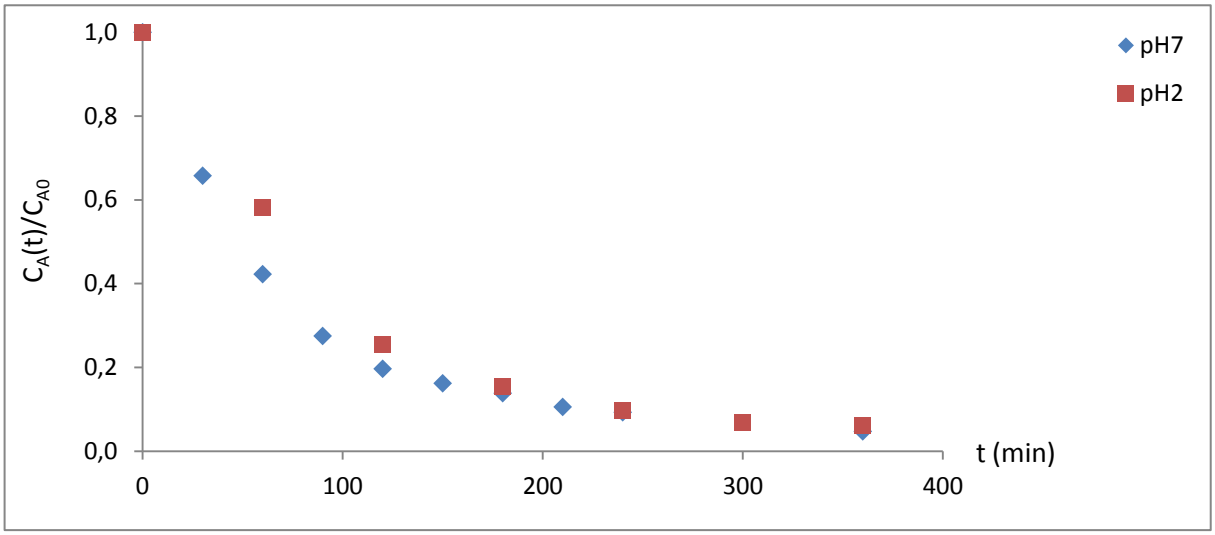



*Figure 4.22 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 et 9).*

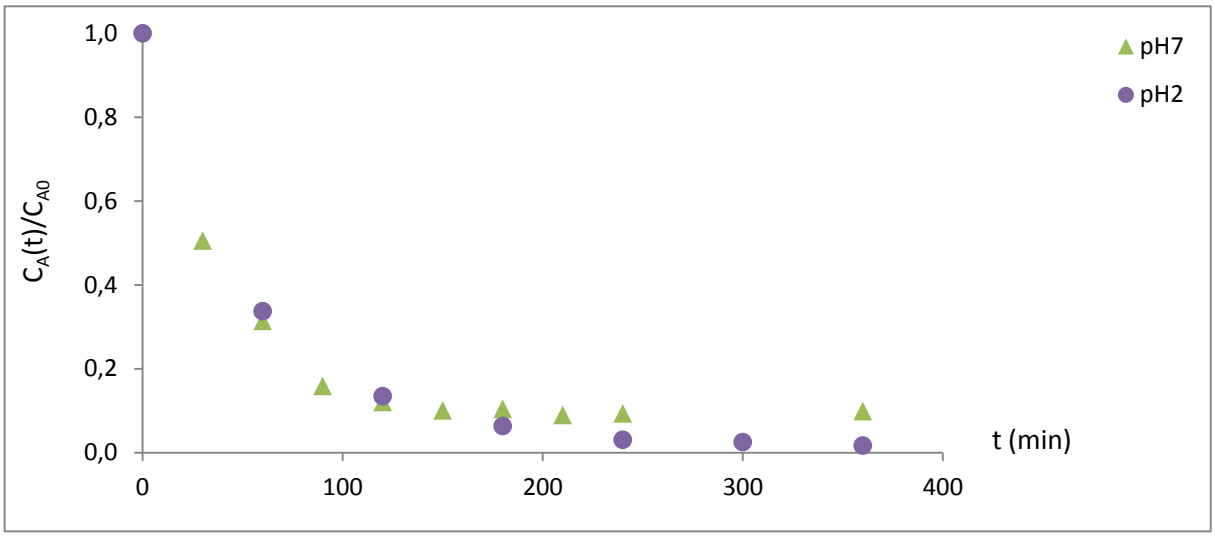



*Figure 4.23 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 7 et 2).*

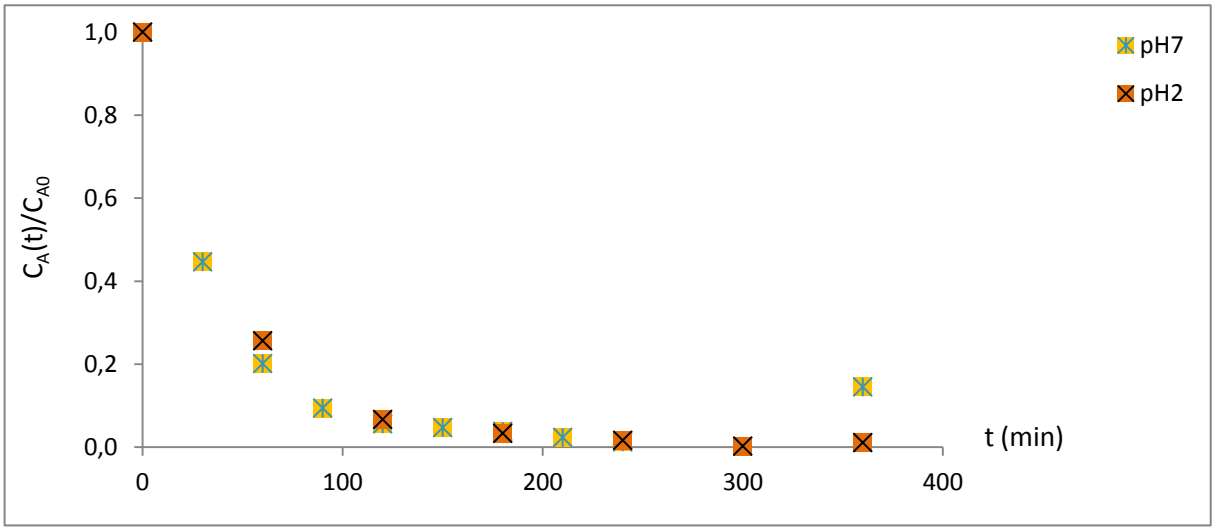



*Figure 4.24 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1.5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 8 et 10).*

Nous remarquons que les solutions initiales de pH 2 ou 7 conduisent à des évolutions similaires de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation excepté pour les derniers points des essais 7 et 8. Pour l'essai 7, il est possible que des petites gouttes provenant de la phase organique se mélangent à la solution aqueuse de pH 7 ce qui change la propriété de la phase aqueuse et augmente le pH provoquant des interférences au niveau de l'analyse. Ce phénomène s'applique aussi pour un pH plus acide, mais dans ce cas le pH n'est que peu modifié par rapport au pH 7 et la solution reste acide. Pour l'essai 8, deux problèmes s'accumulent : l'utilisation d'une vitesse de rotation égale à 1,5 tr.min$^{-1}$ et l'emploi d'une solution de pH 7. Au chapitre précédent, nous avons constaté que pour ces deux pH, le phénol est sous forme de moléculaire. A ces deux pH, le transfert de phénol vers la phase organique est ainsi le même.

Les résultats obtenus dans la phase réceptrice sont reportés aux figures 4.25 à 4.27.

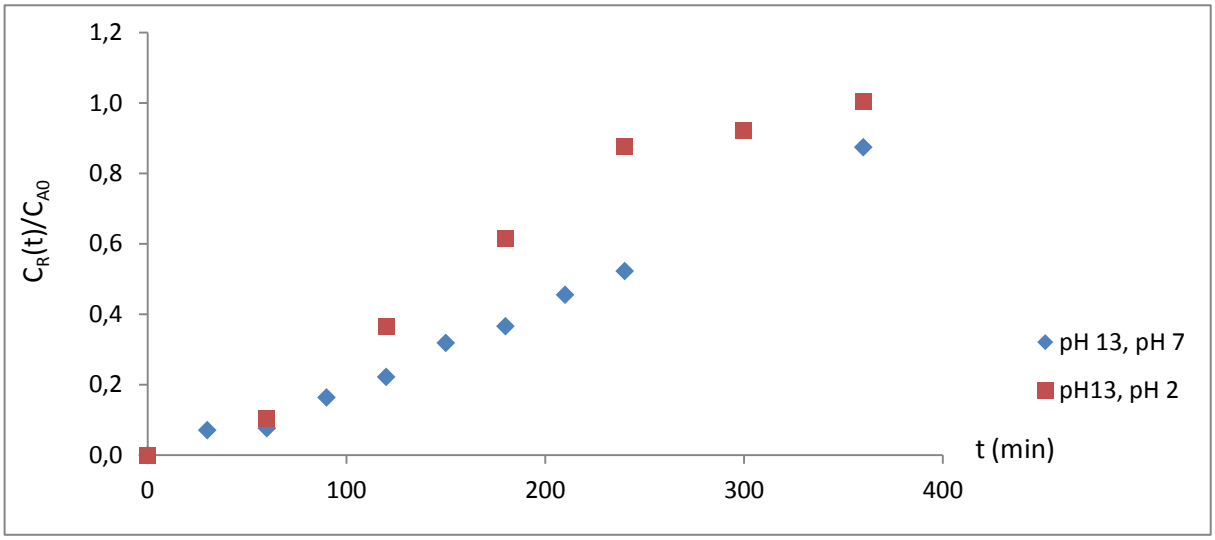



*Figure 4.25 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 7 ou pH 2 et pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 et 9).*

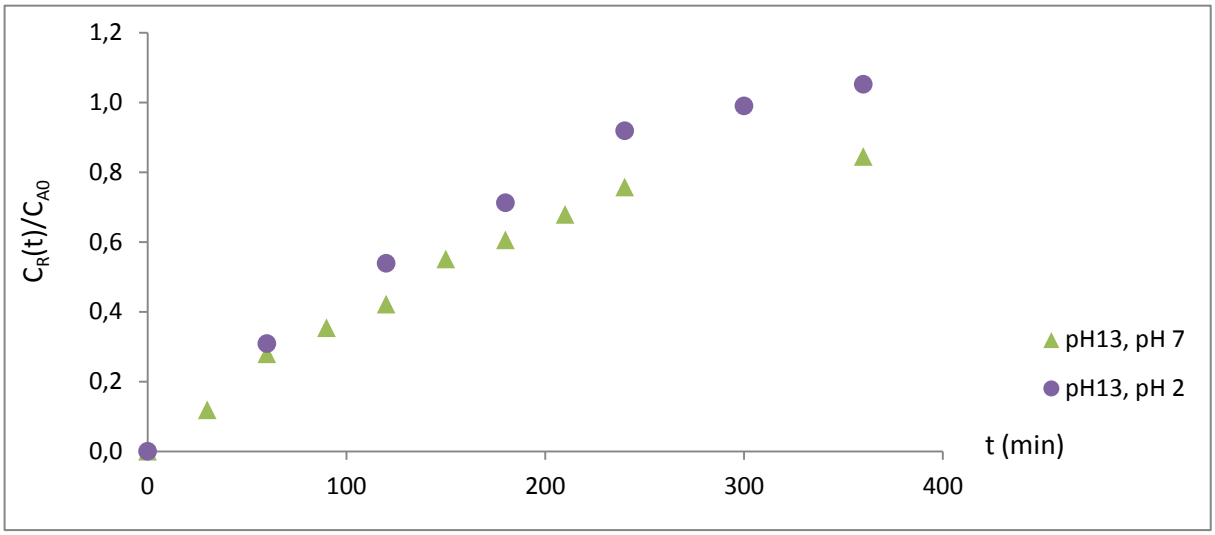



*Figure 4.26 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 7 ou pH 2 et pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 7 et 2).*

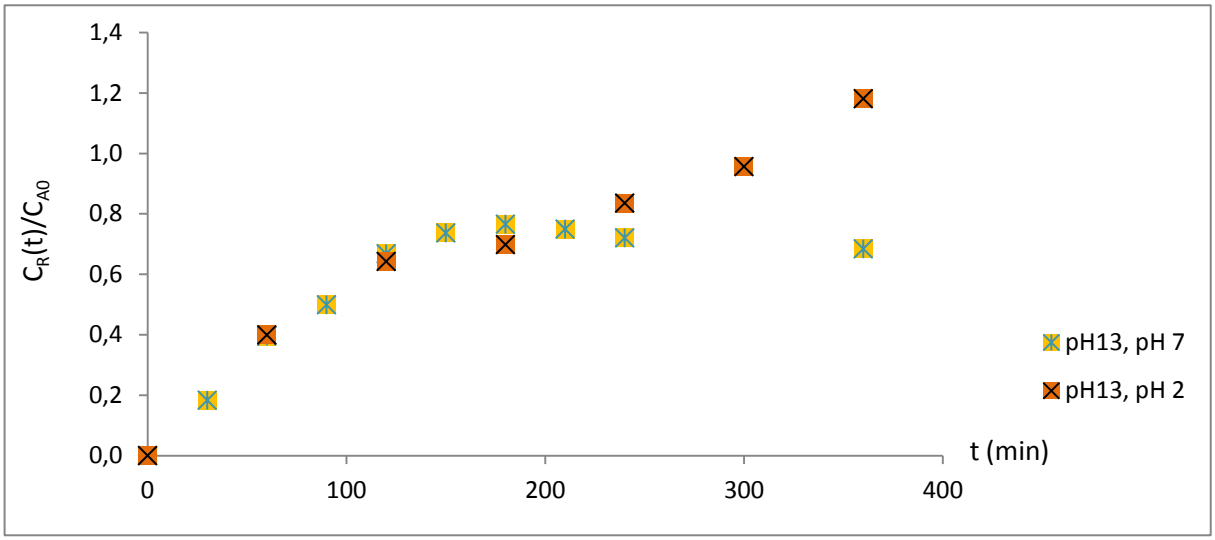



*Figure 4.27 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 7 ou pH 2 et pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1.5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 8 et 10).*

En effet, à la fin de la manipulation des essais 2 et 9, la concentration dans la phase réceptrice tend vers une concentration supérieure à celle du phénol à l'instant initial. Ce problème pourrait venir du colorant présent dans l'huile de colza1. C'est pour cette raison que nous avons répété ces essais en utilisant l'huile de colza2. Ils correspondent respectivement aux essais 19 et 21. Les résultats obtenus corroborent cette explication.

Contrairement aux résultats obtenus lors de l'étude des équilibres entre les phases abordée au chapitre précédent, nous constatons qu'ici à pH 7 quelques points sont incohérents. C'est pourquoi l'essentiel des expériences est réalisé à pH 2.

### 4.1.6 Influence de la concentration du phénol, en utilisant l'huile de colza2

Les manipulations sont réalisées avec les concentrations initiales de phénol égales à 50, 100 et 300 mg.L$^{-1}$. Elles correspondent aux essais 18, 19 et 20.

Les figures 4.28 et 4.29 indiquent l'évolution temporelle de la fraction de phénol présent respectivement dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice.

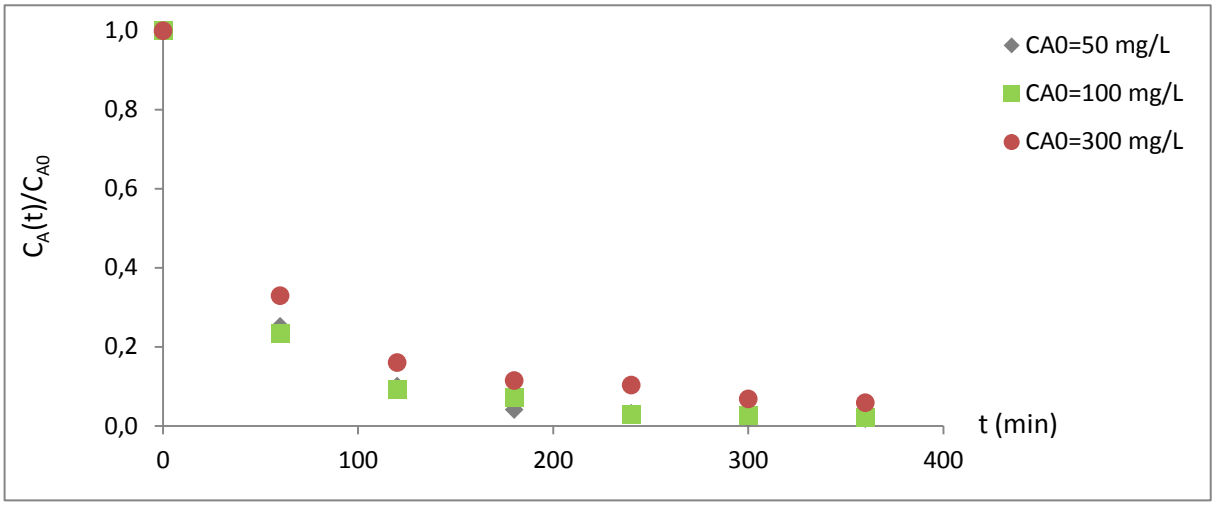



*Figure 4.28 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 18 à 20).*

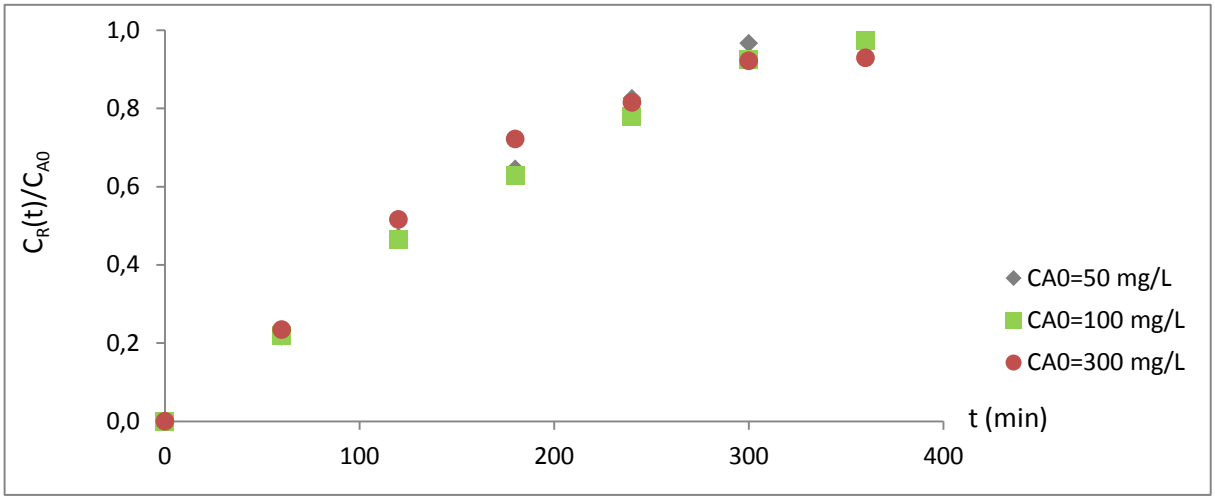



*Figure 4.29 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 18 à 20).*

Sur la figure 4.30 l'évolution temporelle de la fraction de phénol présent dans les deux phases aqueuses et dans la phase organique est représentée.

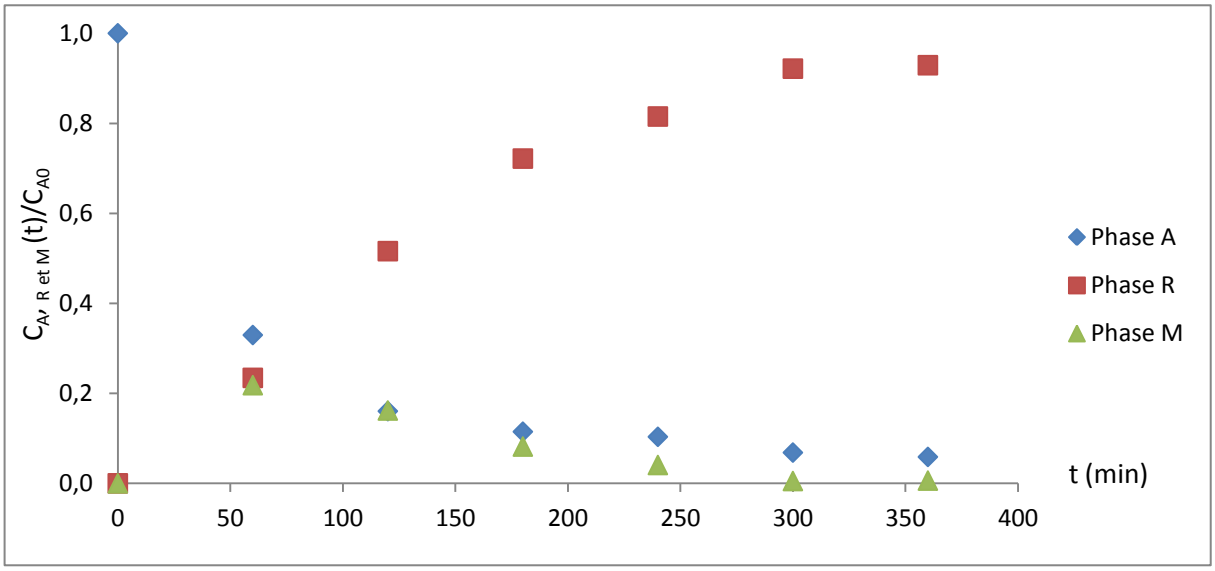



*Figure 4.30 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans les phases A, R et M (pH 2 et pH=13, N=1 tr.min$^{-1}$, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 20).*

La fraction du phénol présent dans la phase organique augmente rapidement au début. Elle tend vers le zéro à partir de 240 minutes.

### 4.1.7 Influence de la vitesse de rotation des disques, en utilisant l'huile de colza2

Trois vitesses de rotation sont donc utilisées. Ce sont 0,5 ; 1 et 1,5 tr.min$^{-1}$. Les essais 21, 19 et 22 correspondent aux manipulations effectuées.

Les évolutions temporelles de la fraction de phénol présent respectivement dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice sont indiquées aux figures 4.31 et 4.32.

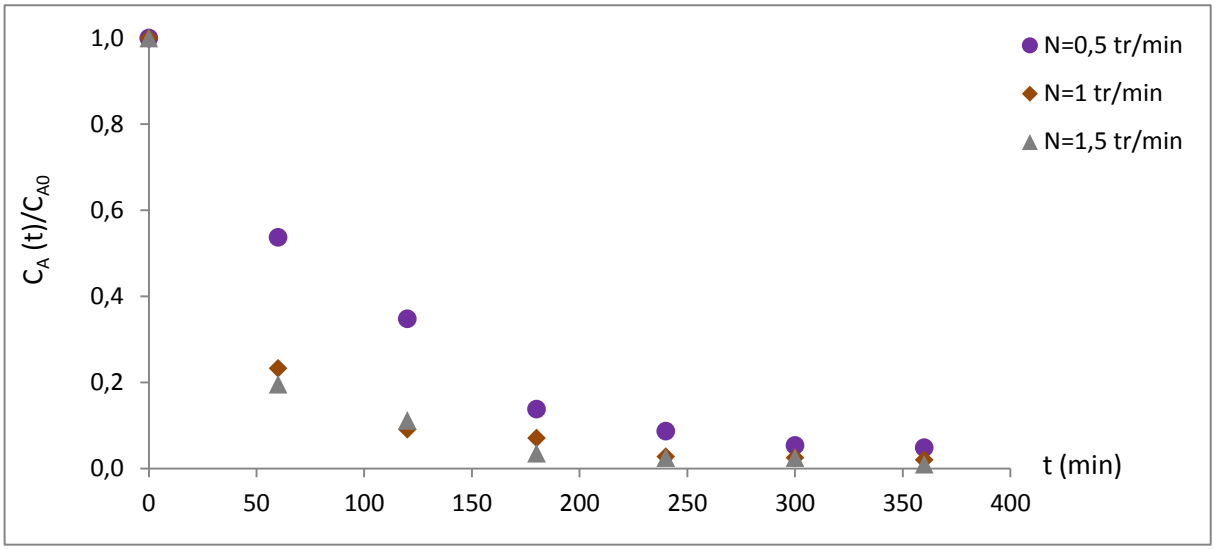



*Figure 4.31 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21, 19 et 22).*

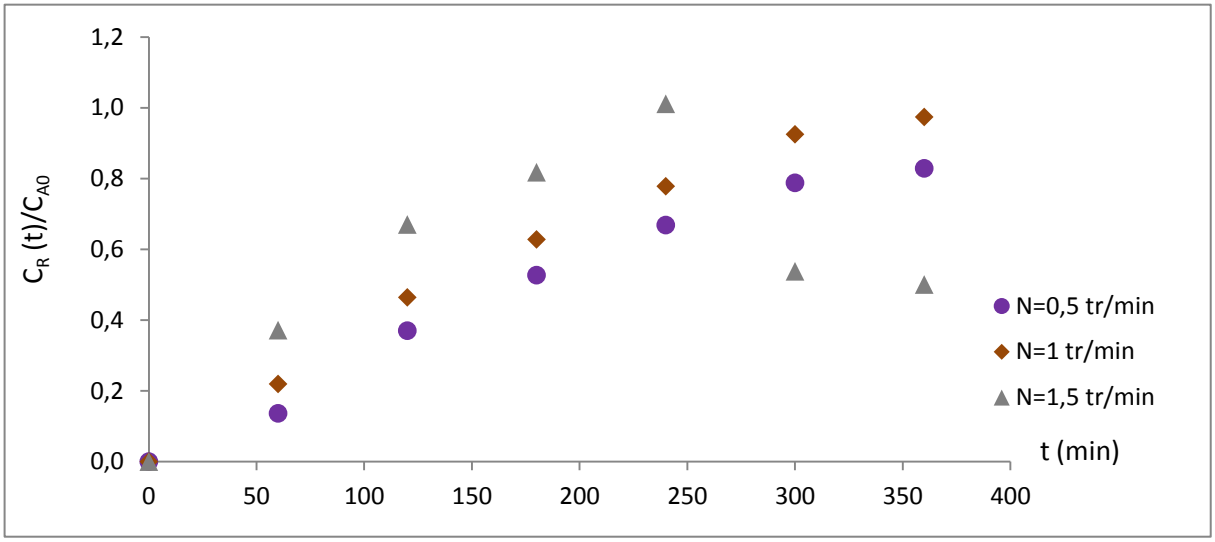



*Figure 4.32 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21, 19 et 22).*

### 4.1.8 Influence du volume de phase organique, en utilisant l'huile de colza2

Les expériences réalisées correspondent aux essais 19 et 23.

Les résultats sont représentés sur la figure 4.33 pour la phase d'alimentation et sur la figure 4.33 pour la phase réceptrice.

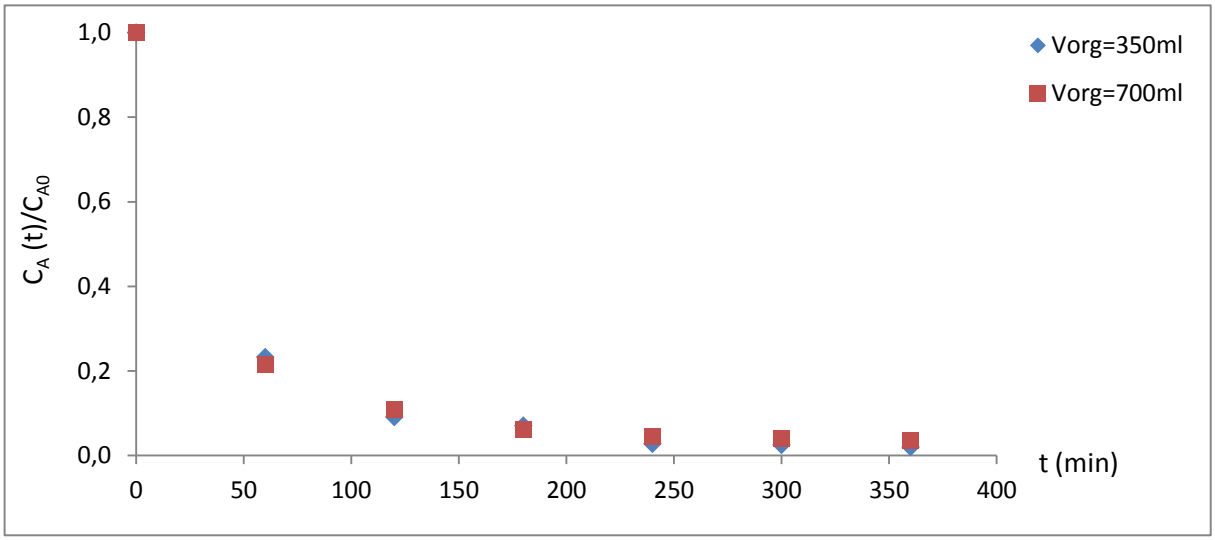



*Figure 4.33 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 19 et 23).*

Dans le cas de l'huile de colza2, nous constatons qu'une augmentation du volume de la phase organique, ne tend pas à diminuer la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation.

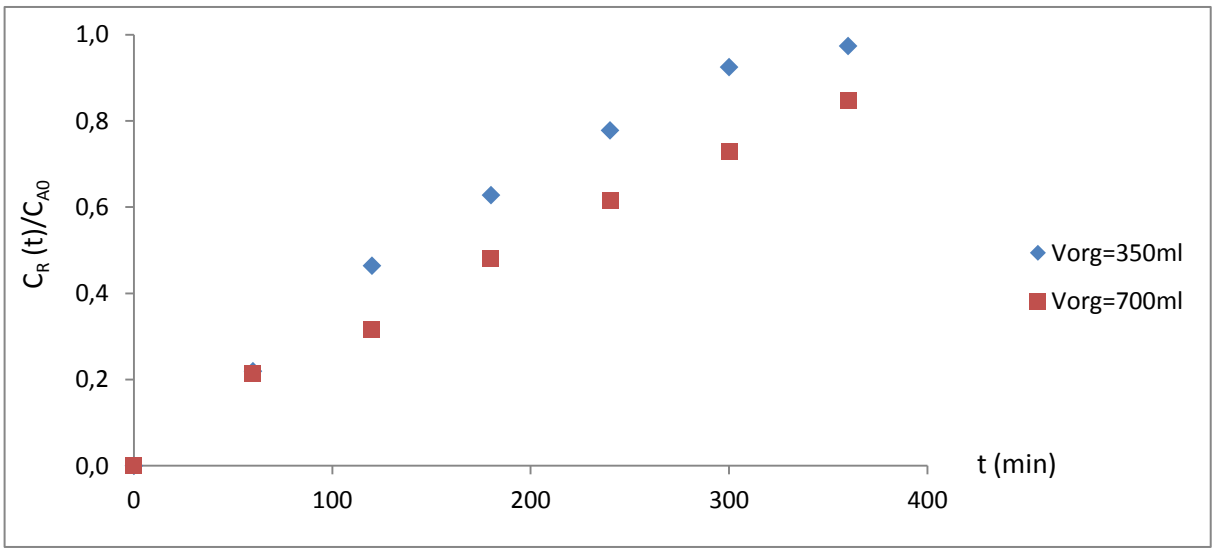



*Figure 4.34 : Evolution t emporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 19 et 23).*

Pour les essais 19 et 23, l'évolution de la fraction de phénol dans la phase organique est représentée en fonction du temps sur la figure 4.35.

Ainsi, nous constatons qu'il préférable de travailler avec un volume de phase organique égale à 350 mL.

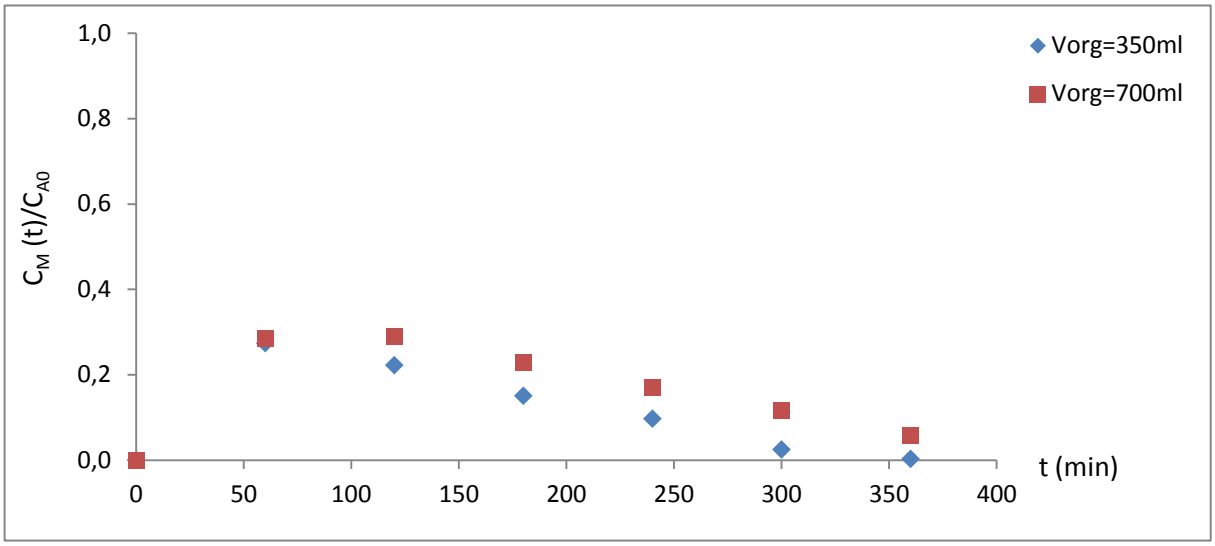



*Figure 4.35 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase organique (pH 2 et 13, N=1 tr.min$^{-1}$ et $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ : essai 19 et 23).*

La fraction du phénol présent dans la phase organique augmente rapidement au début. Elle tend vers zéro à partir de 350 minutes.

### 4.1.9 Influence du pH de la solution initiale de phénol, en utilisant l'huile de colza2

Deux pH sont choisis : 2 et 7. Les manipulations correspondent aux essais 21 et 25.

Les résultats obtenus dans la phase d'alimentation sont reportés sur la figure 4.36.

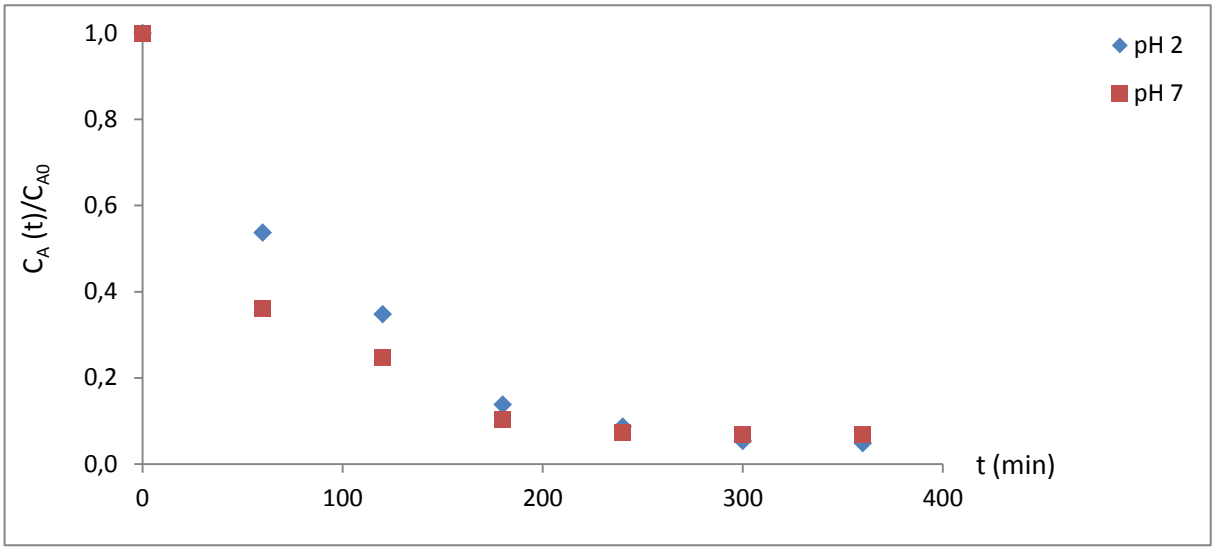



*Figure 4.36 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21 et 25).*

Les résultats obtenus dans la phase réceptrice sont reportés sur la figure 4.37.

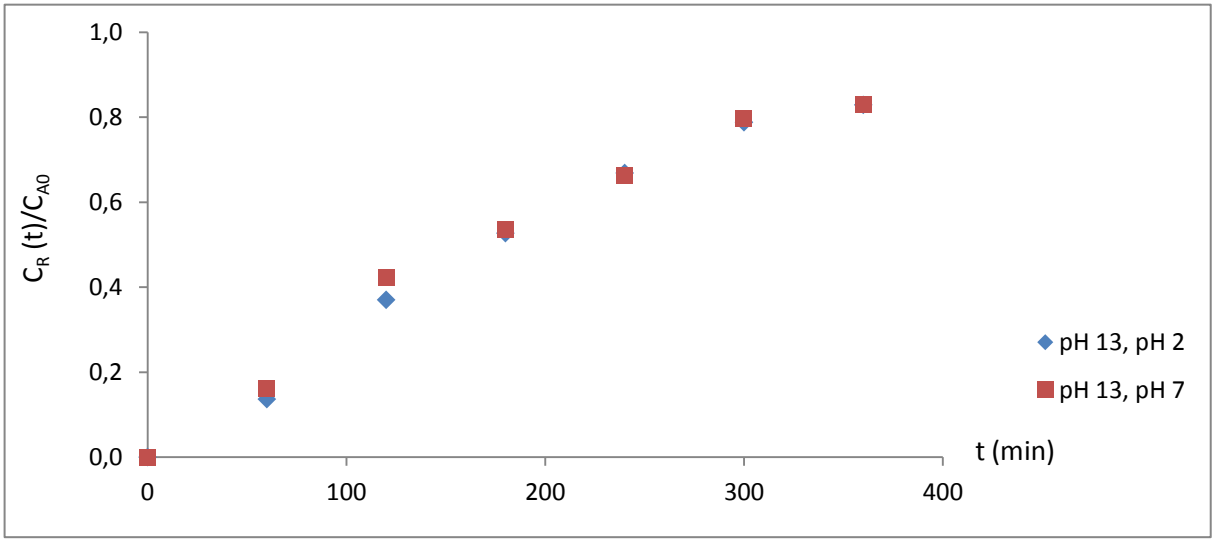



*Figure 4.37 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 2, pH 7, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 21 et 25).*

Nous remarquons que la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice conduit à des évolutions similaires. De meilleurs résultats sont ainsi obtenus avec l'huile de colza2.

### 4.1.10 Comparaison des résultats obtenus avec les deux huiles de colza

Dans cette partie, nous allons vérifier si des écarts existent entre les résultats expérimentaux obtenus avec les deux huiles de colza.

#### 4.1.10.1 Comparaison des résultats des essais 1 à 3 avec les essais 18 à 20

Six expériences sont effectuées : les trois premières en utilisant l'huile de colza1 et les trois dernières en utilisant l'huile de colza2. Les manipulations sont réalisées avec les concentrations initiales de phénol égales à 50, 100 et 300 $mg.L^{-1}$. Elles correspondent aux essais 1 à 3 et 18 à 20.

Les figures 4.38 et 4.39 indiquent l'évolution temporelle de la fraction de phénol présent respectivement dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice.

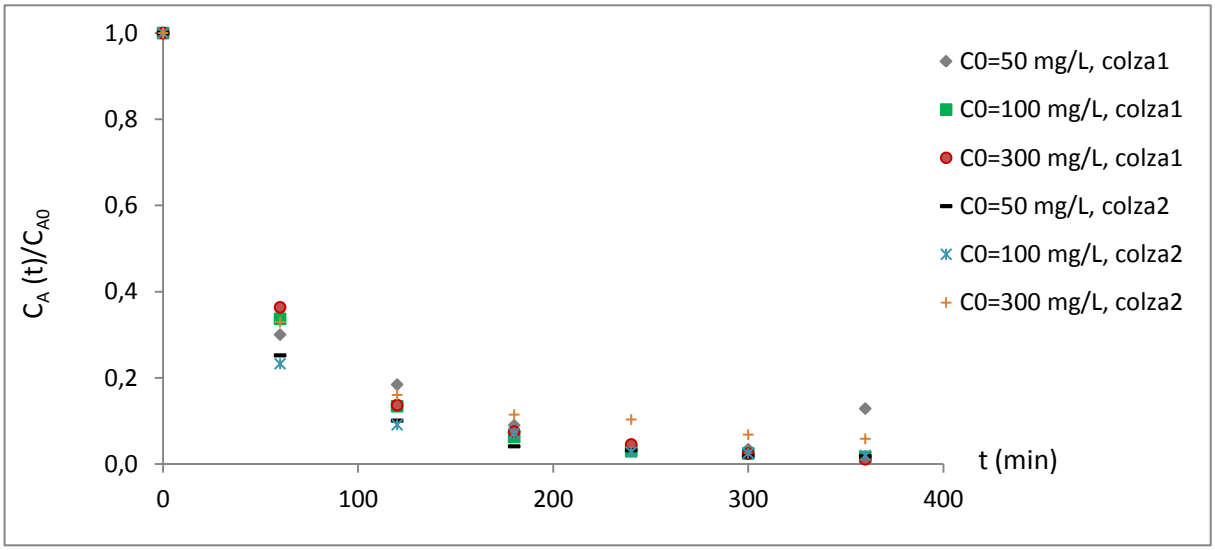



*Figure 4.38 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 1 à 3 et 18 à 20).*

Nous constatons que les fractions de phénol obtenues dans la phase d'alimentation en utilisant l'huile de colza1 et l'huile de colza2 sont très proches. Au bout de six heures de fonctionnement, nous constatons qu'une concentration initiale de phénol à 50 $mg.L^{-1}$ traité avec de l'huile de colza1 conduit à l'apparition d'émulsions dans la phase aqueuse provoquant des interférences au niveau de l'analyse. Ce phénomène n'est pas observé avec l'huile de colza2 dans les mêmes conditions expérimentales.

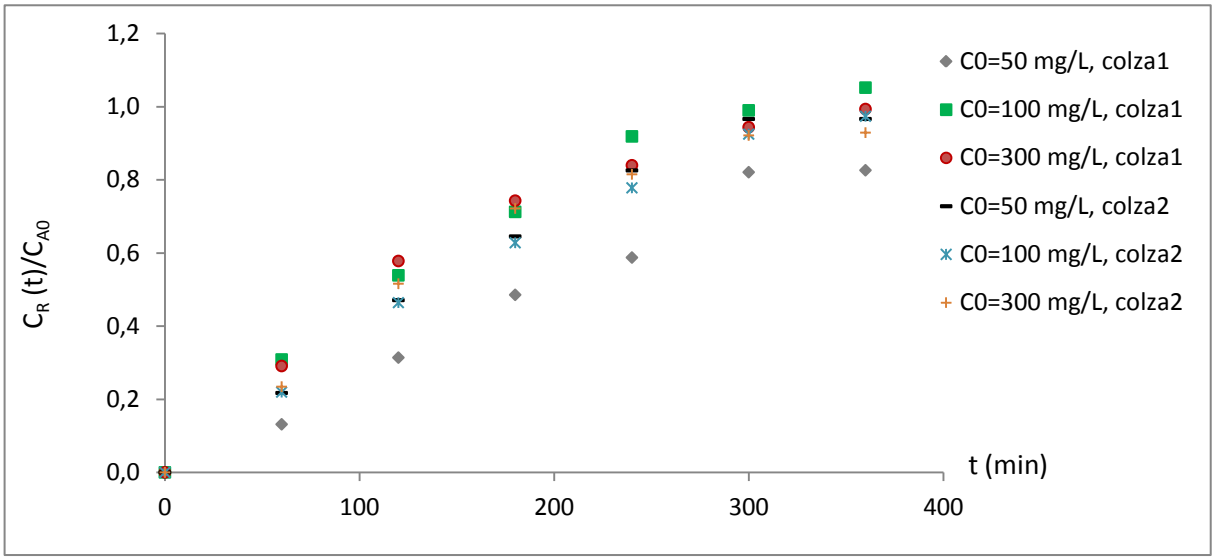



*Figure 4.39 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 1 à 3 et 18 à 20).*

Dans la phase réceptrice, nous constatons que l'écart entre les fractions de phénol obtenues avec une concentration de phénol égale à 100 ou 300 mg.L$^{-1}$ est faible. Un écart est observé pour les résultats obtenus avec une concentration initiale de phénol égale à 50 mg.L$^{-1}$. Ces écarts varient de 10 à 24%.

#### 4.1.10.2 Comparaison des résultats des essais 9, 10 avec les essais 21, 22

Les évolutions temporelles de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation, pour les essais 9,10, 21 et 22 sont indiquées à la figure 4.40.

Les évolutions temporelles de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation, pour les essais 9 et 21 et pour les essais 10 et 22, se confondent.

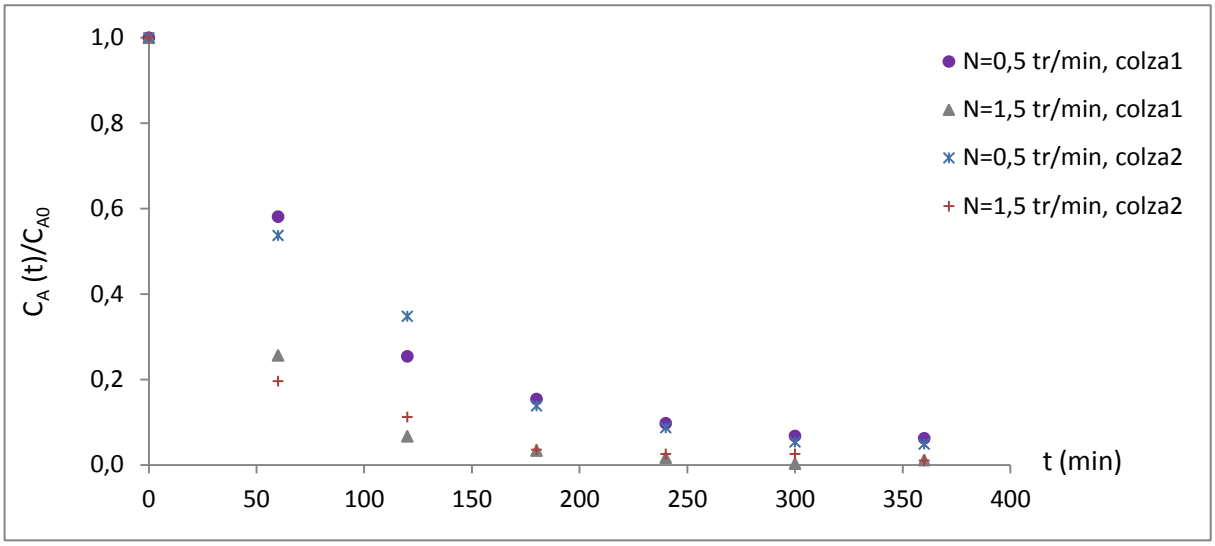



*Figure 4.40 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 9 et 10/ 21 et 22).*

Les résultats obtenus dans la phase réceptrice sont indiqués sur la figure 4.41.

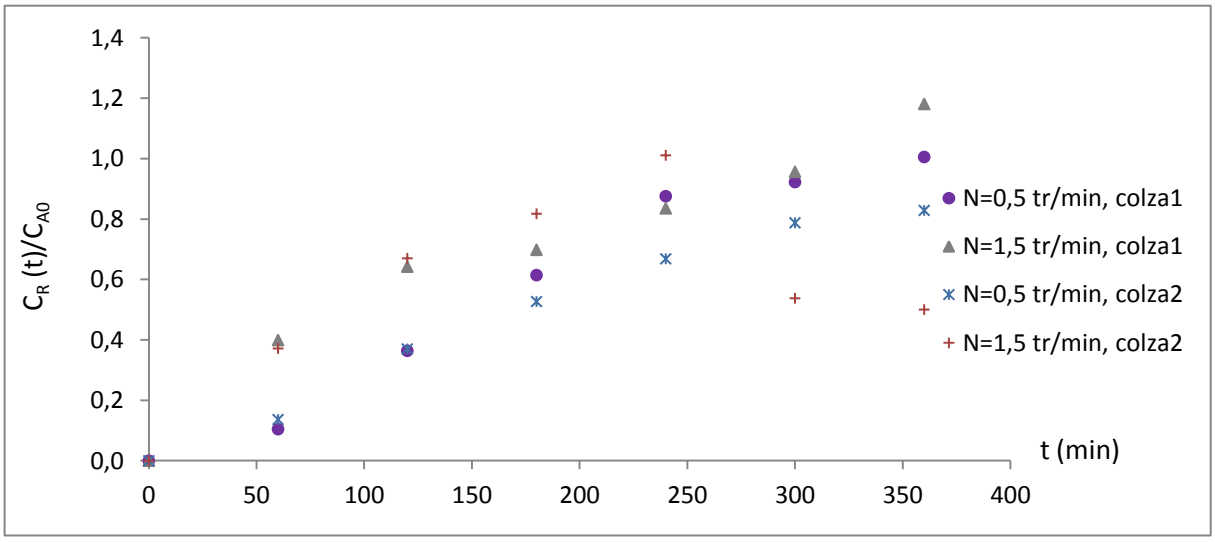



*Figure 4.41 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 9 et 10/21 et 22).*

Nous remarquons que pour les quatre essais, les évolutions temporelles se confondent jusqu'à 120 minutes. Nous pouvons remarquer aussi qu'à partir d'environ 180 minutes, la vitesse de rotation égale à 1,5 tr.min$^{-1}$, ne permet plus d'obtenir des résultats cohérents dans la phase réceptrice et les courbes ne se confondent plus.

Pour les essais 9 et 21 et à partir de 180 minutes les points se dispersent un peu de 10 à 15%.

#### 4.1.10.3 Comparaison des résultats de l'essai 11 avec l'essai 23

Les résultats des essais 11 et 23 sont représentés sur la figure 4.42 pour la phase d'alimentation et sur la figure 4.43 pour la phase réceptrice.

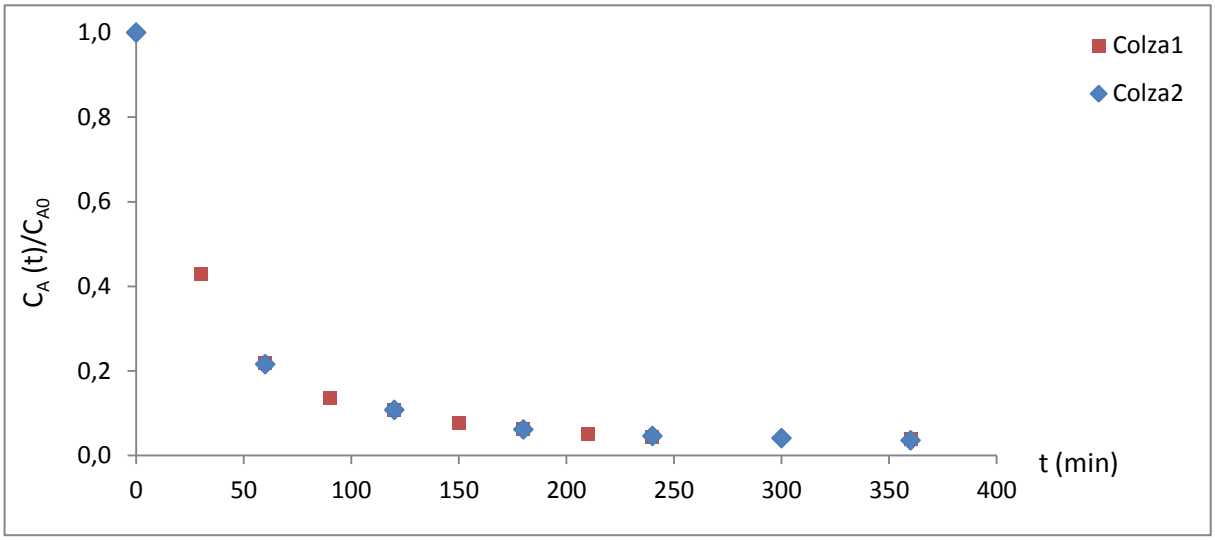



*Figure 4.42 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, $V_{org}$=700mL et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 11 et 23).*

Nous constatons que l'utilisation d'un volume de phase organique égal à 700 mL conduit à obtenir une évolution temporelle de la fraction de phénol dans la phase d'alimentation très proche avec les deux huiles.

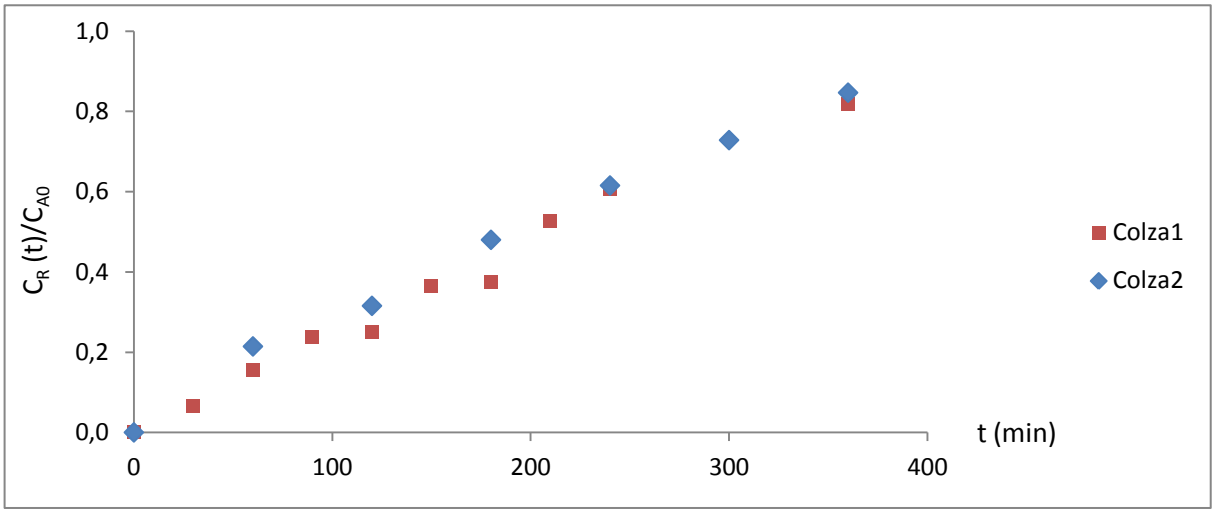



*Figure 4.43 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, $V_{org}$=700mL et N=1 tr.min$^{-1}$ : essais 11 et 23).*

Dans la phase réceptrice les résultats montrent que les deux courbes suivent la même évolution, elles croissent en fonction de temps. Les écarts sont aussi presque nuls. Par contre, les points obtenus avec l'huile de colza2 semblent plus cohérents.

#### 4.1.10.4 Comparaison des résultats de l'essai 14 avec l'essai 24

Les figures 4.44 et 4.45 indiquent l'évolution temporelle de la fraction de phénol présent respectivement dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice.

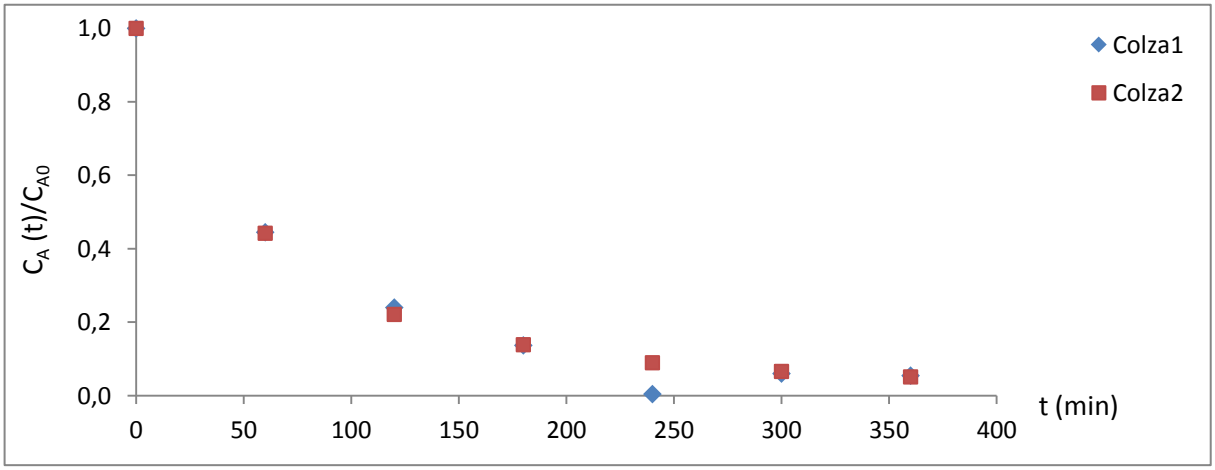



*Figure 4.44 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$, $V_{org}$=350mL et N=0,5 tr.min$^{-1}$ : essais 14 et 24).*

Dans la phase d'alimentation et pour les essais 14 et 24, nous remarquons que l'évolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation est très proche. Le point incohérent de l'essai 14 obtenu à 240 minutes est dû à un problème d'analyse.

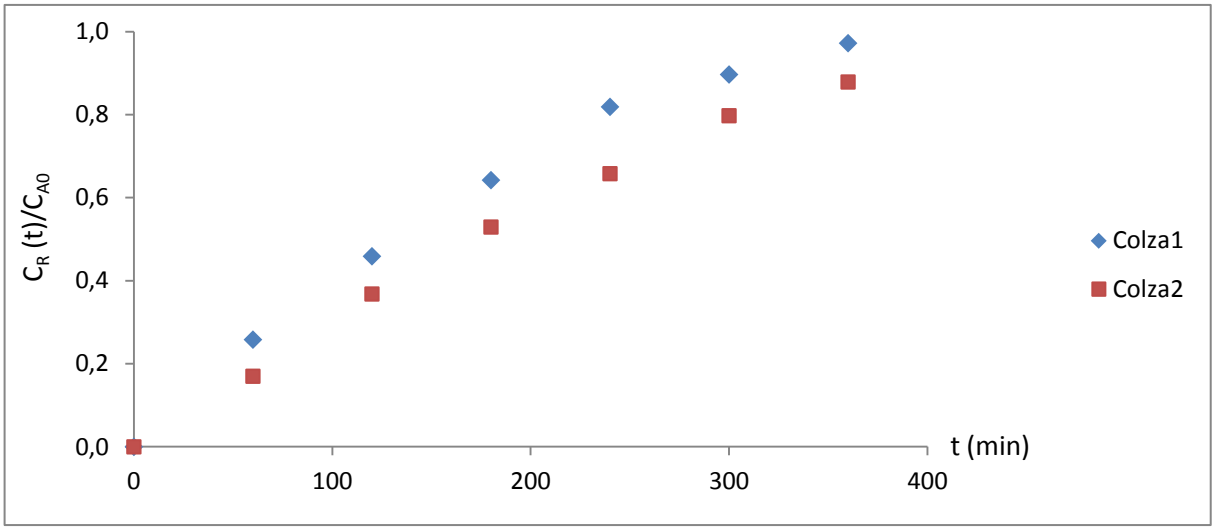



*Figure 4.45 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$, $V_{org}$=350mL et N=0,5 tr.min$^{-1}$ : essais 14 et 24).*

Par contre les résultats obtenus dans la phase réceptrice diffèrent légèrement. Les fractions de phénol obtenues avec l'huile de colza1 sont plus importantes que celles obtenues avec l'huile de colza2.

#### 4.1.10.5 Comparaison des résultats de l'essai 6 avec l'essai 25

Les évolutions temporelles de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation sont indiquées à la figure 4.46.

Les courbes expérimentales montrent que les évolutions temporelles de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation obtenues avec les deux l'huiles se confondent.

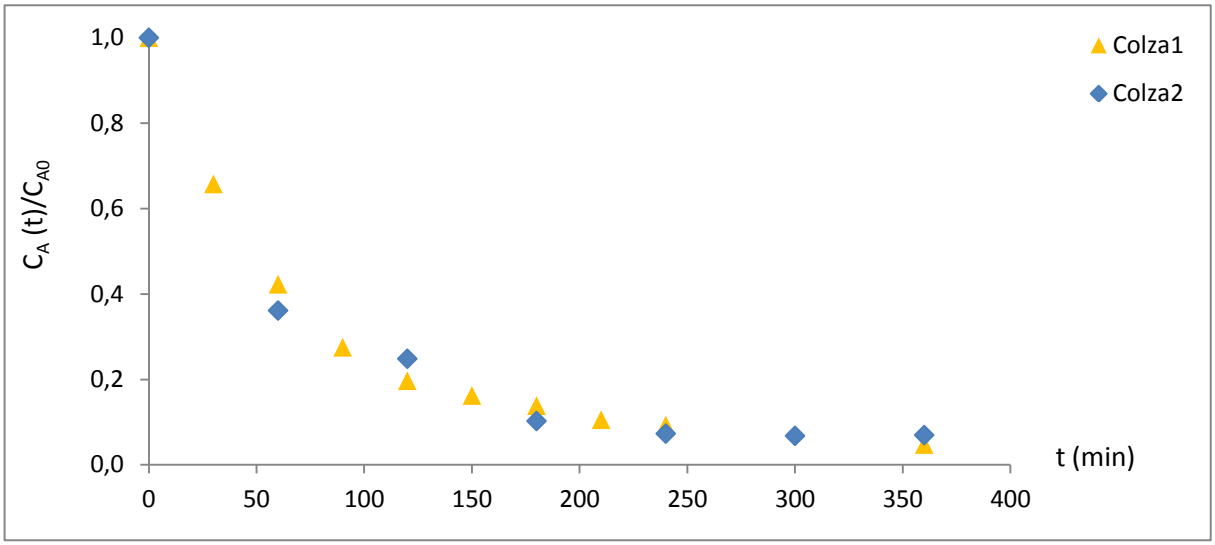



*Figure 4.46 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 7, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 et 25).*

Les résultats obtenus dans la phase réceptrice sont indiqués sur la figure 4.47.

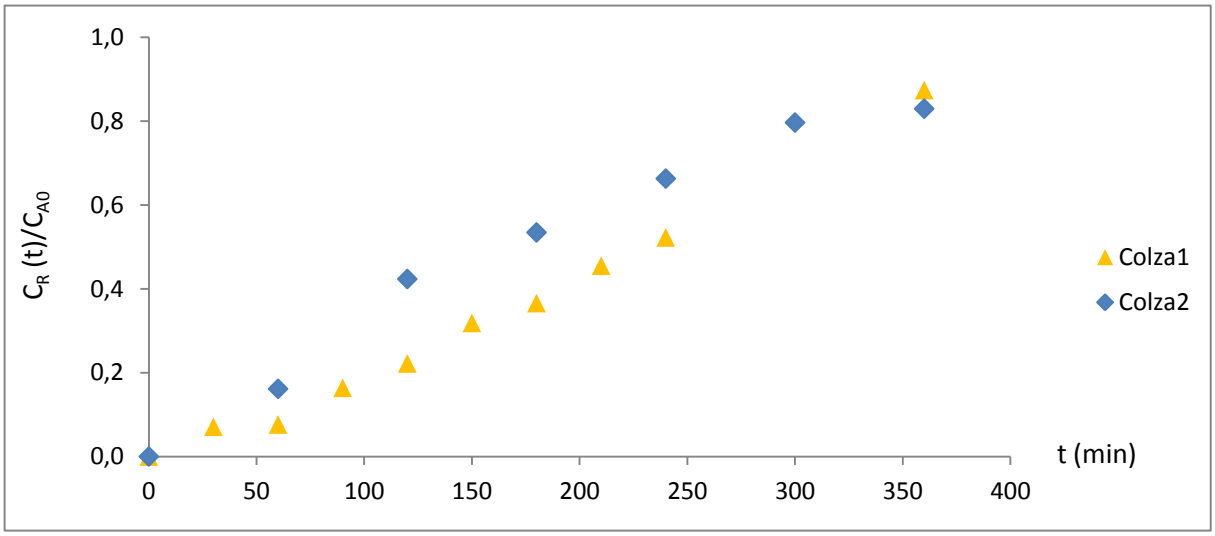



*Figure 4.47 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 7, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 6 et 25).*

Les fractions de phénol de la phase réceptrice sont plus faibles avec l'huile de colza1.

### 4.1.11 Conclusion

Ainsi une solution de phénol peut être traitée en utilisant un pertracteur fonctionnant en mode fermé. Nous constatons que des solutions contenant du phénol ayant une concentration jusqu'à 300 $mg.L^{-1}$ peuvent être traitées. La vitesse de rotation des disques influe sur le transfert de matière, car le renouvellement des films aqueux sur les disques se trouve modifié. Les films aqueux en contact avec la membrane liquide M participent au transfert de matière interfacial. Il est préférable de travailler avec une vitesse égale à 0,5 ou 1 $tr.min^{-1}$, car à ces vitesses il n'y a pas d'apparition de mousse et de meilleurs résultats sont observés. Le volume de phase organique n'a que peu d'influence sur la cinétique de transfert : un volume égal à 350 mL peut être utilisé.

Par contre les résultats expérimentaux obtenus en utilisant l'huile de colza2 sont plus cohérents que ceux obtenus en utilisant l'huile de colza1.

## 4.2 ETUDE EN SYSTEME SEMI-OUVERT

Il est possible de récupérer le phénol présent en phase aqueuse, en utilisant le pertracteur fonctionnant en mode fermé. A présent, le pertracteur est utilisé en mode semi-ouvert, afin de vérifier que le phénol peut-être concentré dans la phase réceptrice.

### 4.2.1 Mode opératoire

En système semi-ouvert, l'influence de trois paramètres sur le transfert de phénol est étudiée. Ces paramètres sont la concentration initiale de phénol, la vitesse de rotation des disques et le débit de la phase d'alimentation.

Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure 4.38.

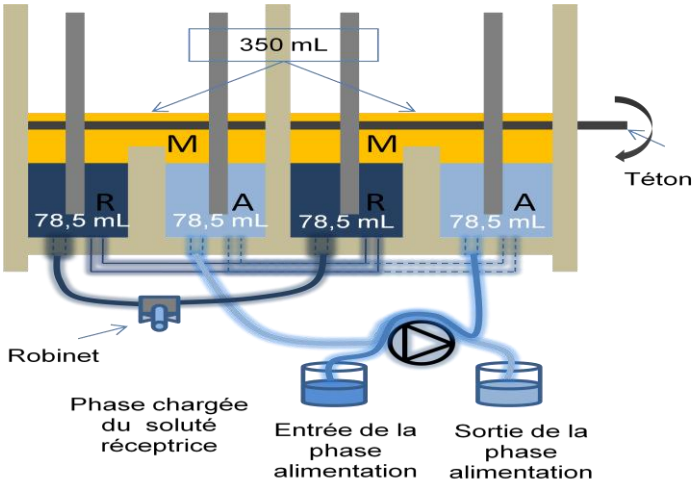



*Figure 4.48 : schéma du contacteur fonctionnant en mode semi-ouvert.*

Les compartiments contenant la phase d'alimentation fonctionnent en mode ouvert. Une pompe munie de deux têtes de pompe est utilisée afin de maintenir un volume constant dans ces compartiments. Elle sert à alimenter ces compartiments par la solution phénolée et à la soutirer. La pompe fonctionne avec un débit égal à 1 ou 2 $mL.min^{-1}$.

Les compartiments contenant la phase aqueuse basique fonctionnent en mode fermé.

L'objectif est de transférer le soluté de la phase alimentation vers la phase réceptrice et de le concentrer dans cette dernière.

Les expériences réalisées dans le pertracteur se déroulent de la même façon que celles décrites précédemment. Le prélèvement de la phase aqueuse acide a lieu à la sortie de la deuxième cellule. Le prélèvement de la phase aqueuse basique est réalisé au robinet, situé entre les deux cellules contenant cette phase. Les expériences sont réalisées avec l'huile de colza1.

Dans le tableau 4.2 sont reportées les conditions opératoires des manipulations réalisées.

| N° de l'essai | Concentration initiale de l'alimentation $mg.L^{-1}$ | Débit de la phase d'alimentation $mL.min^{-1}$ | pH de la phase de l'alimentation | Vitesse de rotation des disques $tr.min^{-1}$ | pH de la phase réceptrice | Volume de la phase organique mL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 26 | 100 | 1 | 2 | 0,5 | 13 | 350 |
| 27 | 300 | 1 | 2 | 0,5 | 13 | 350 |
| 28 | 100 | 2 | 2 | 0,5 | 13 | 350 |
| 29 | 100 | 2 | 2 | 1 | 13 | 350 |

*Tableau 4.2 : Paramètres utilisés lors de l'étude en système semi-fermé.*

### 4.2.2 Influence de la concentration du phénol

Deux concentrations sont utilisées : ce sont 100 et 300 $mg.L^{-1}$. Les manipulations correspondent aux essais 26 et 27.

Les résultats obtenus pour la phase d'alimentation et pour la phase réceptrice sont représentés sur les figures 4.39 et 4.40.

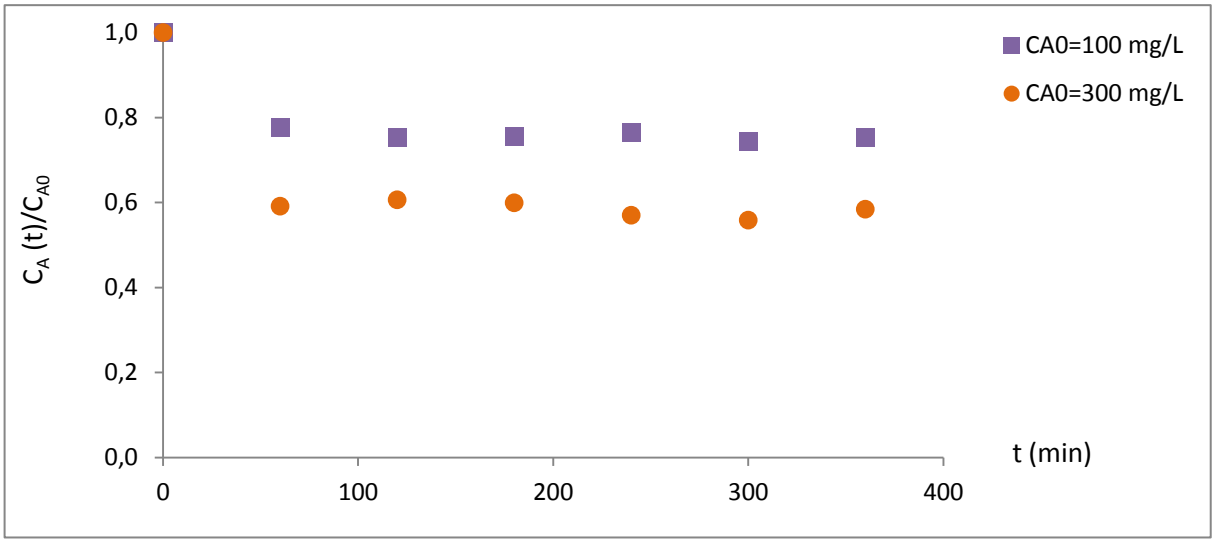



*Figure 4.49 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, N=0,5 $tr.min^{-1}$, Q=1 $mL.min^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 27).*

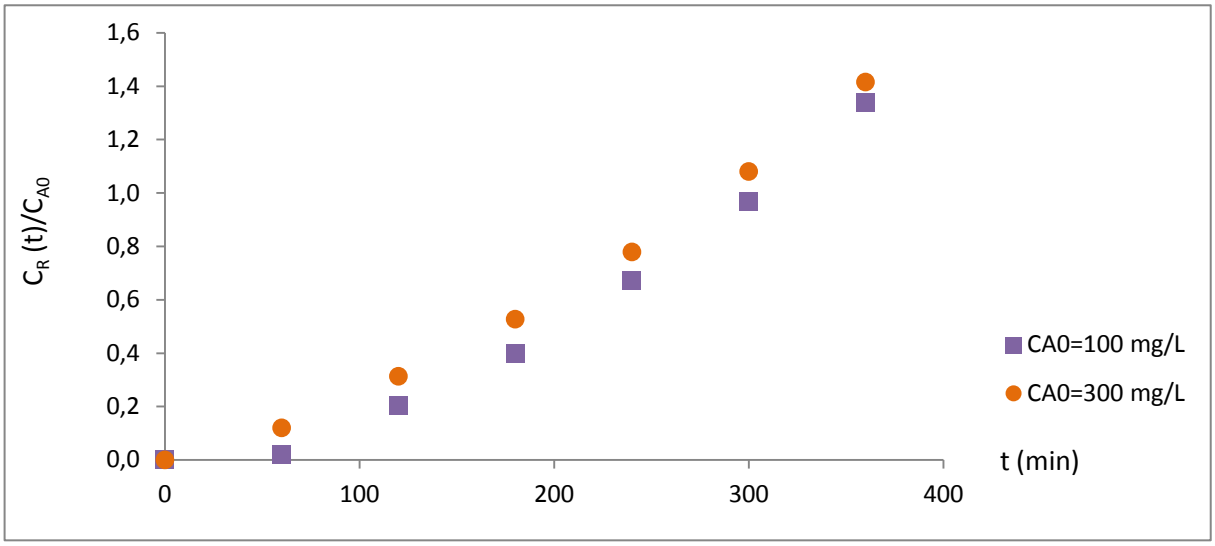



*Figure 4.50 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 27).*

En mode semi-ouvert, la fraction de phénol présent dans la phase aqueuse acide atteint rapidement une valeur constante. Une augmentation de la concentration initiale de phénol permet d'augmenter la quantité de phénol transférée.

La fraction de phénol présent dans la phase aqueuse basique croît au cours du temps et influent sur la cinétique de transfert de phénol.

### 4.2.3 Influence de la vitesse de rotation des disques

Deux vitesses de rotation sont utilisées 0,5 et 1 tr.min$^{-1}$. Les expériences correspondent aux essais 28 et 29.

Les résultats obtenus dans les deux phases aqueuses sont reportés aux figures 4.41 et 4.42.

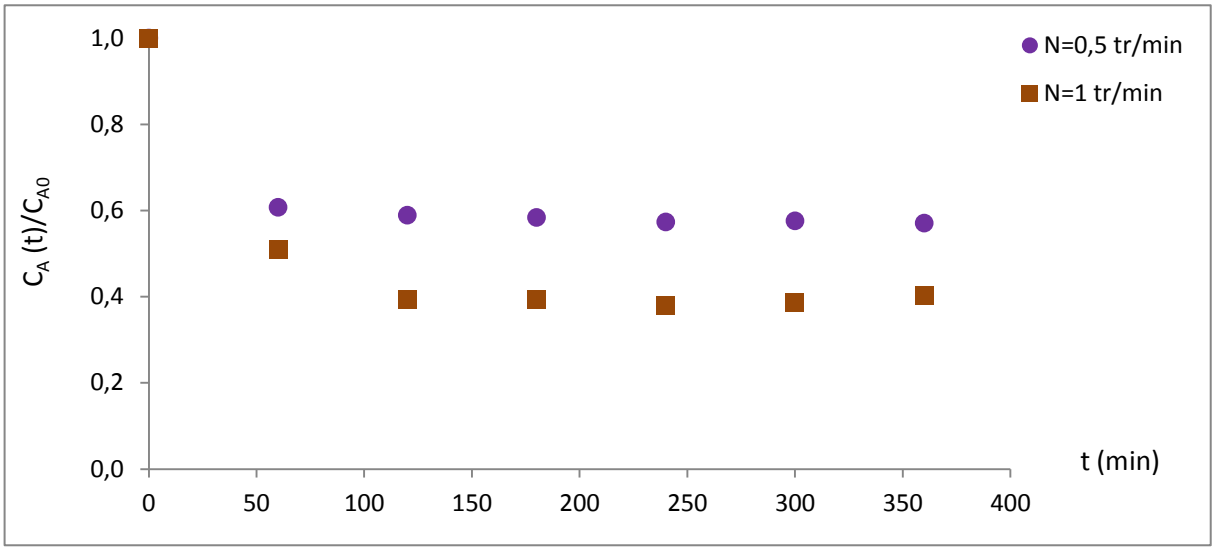



*Figure 4.51 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, Q=2 mL.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 28 et 29).*

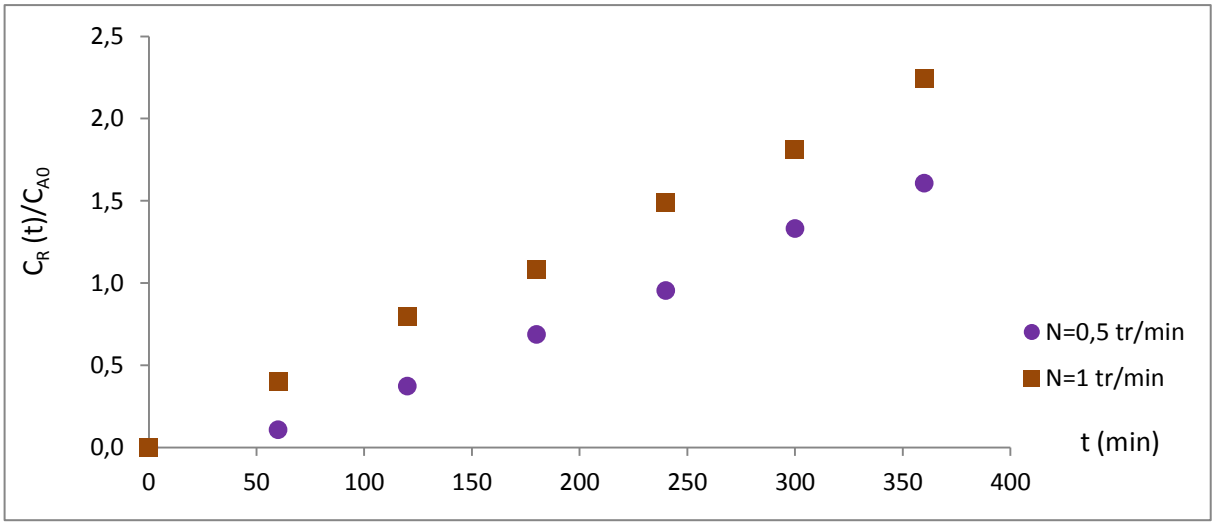



*Figure 4.52 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 28 et 29).*

Nous pouvons constater qu'une augmentation de la vitesse de rotation des disques entraîne de plus faibles fractions de phénol dans la phase d'alimentation : la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation prend rapidement une valeur constante.

La fraction de phénol présent dans la phase réceptrice croît au cours du temps : la phase réceptrice se concentre en phénol. Au bout de six heures de fonctionnement, la fraction de

phénol est doublée. Une augmentation de la vitesse de rotation entraîne une concentration plus rapide en phénol, car elle permet de renouveler les films aqueux présents sur les disques et d'améliorer ainsi les transferts de phénol de la phase aqueuse initiale vers la phase organique et de la phase organique vers la phase réceptrice. La solution de phénol a pu être concentrée au cours des expériences.

### 4.2.4 Influence du débit de la phase d'alimentation

Deux débits sont utilisés : ce sont 1 et 2 mL.min$^{-1}$. Les manipulations correspondent aux essais 26 et 28 respectivement.

Les résultats obtenus dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice sont représentés aux figures 4.43 et 4.44.

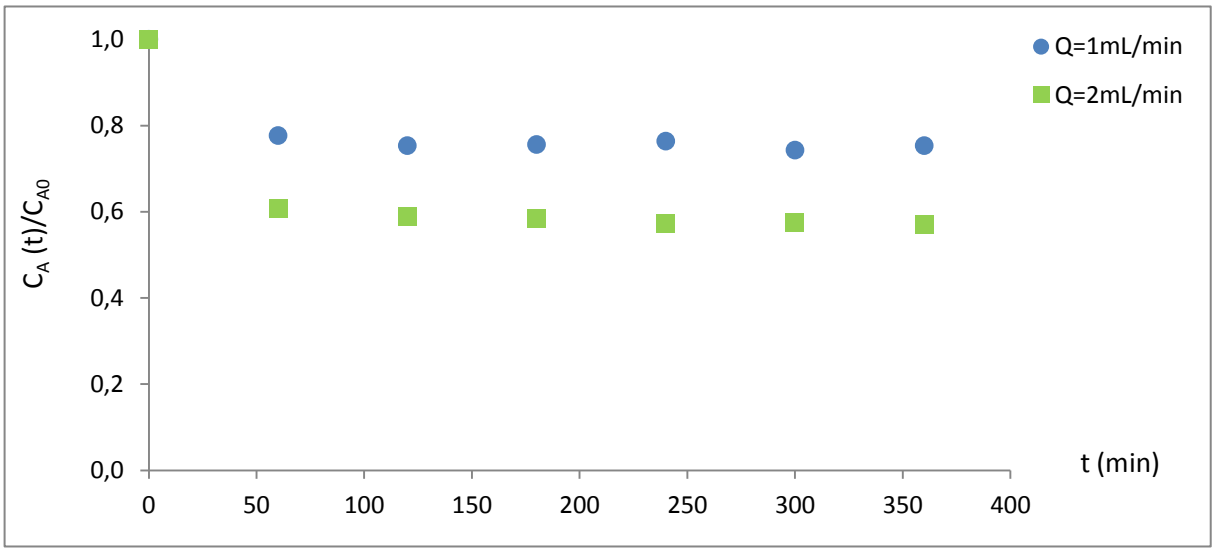



*Figure 4.53 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 28).*

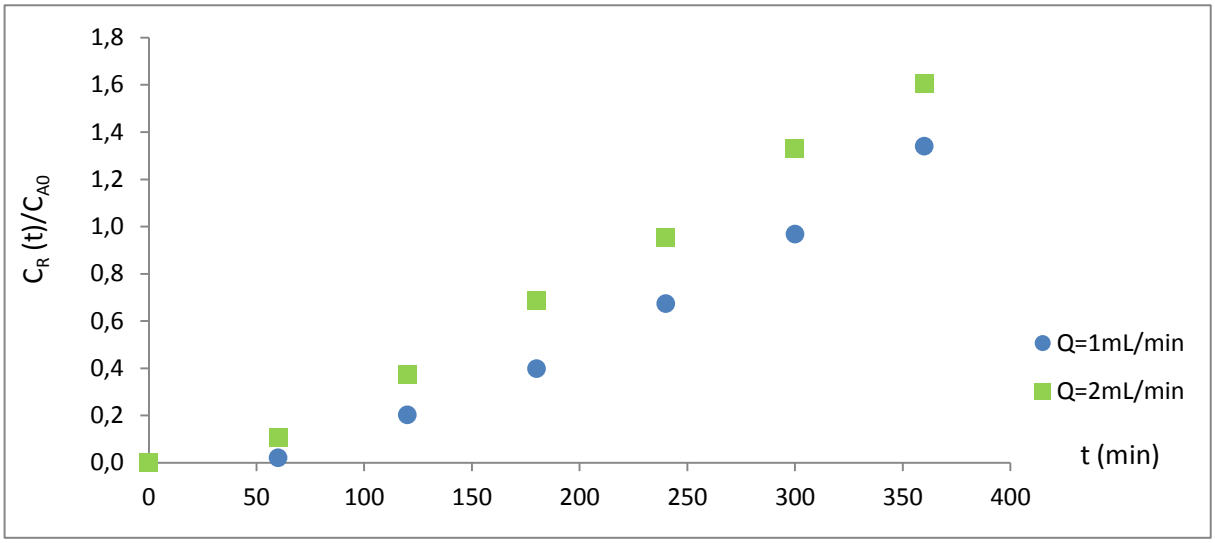



*Figure 4.54 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$ et N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 26 et 28).*

Pour ces deux débits, la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation prend rapidement une valeur constante.

Une augmentation du débit de la phase d'alimentation conduit à des fractions plus importantes de phénol dans la phase réceptrice. La fraction de phénol présent dans la phase réceptrice croît au cours du temps.

### 4.2.5 Conclusion

Lorsque le pertracteur est utilisé en mode semi-ouvert, nous constatons que les trois paramètres étudiés : la concentration initiale de phénol, la vitesse de rotation des disques et le débit de la phase d'alimentation influent sur la cinétique de transfert de phénol. Les résultats obtenus montrent que la pertraction à disques tournants est une technique efficace pour traiter des solutions phénolées allant jusqu'à une concentration de phénol de 300 mg.L$^{-1}$ en mode semi-ouvert. De plus, la cinétique de transfert est proportionnelle à la vitesse de rotation des disques. Ainsi, en accroissant la vitesse de rotation, les films aqueux sur les disques se renouvellent plus rapidement et la cinétique de transfert est plus rapide. Une augmentation du débit dans la phase d'alimentation permet ainsi d'améliorer l'efficacité de l'extraction et de la desextraction du phénol. Nous pouvons aussi conclure que le phénol a pu être récupéré et concentré.

## 4.3 ETUDE EN SYSTEME OUVERT

### 4.3.1 Mode opératoire

Cette fois les cellules contenant la phase aqueuse acide et la phase aqueuse basique sont ouvertes. Deux pompes sont utilisées : la première permet de faire circuler la phase d'alimentation et d'obtenir un débit égal à 2, 4, 8, 10 ou 12 $mL.min^{-1}$. La deuxième pompe fait circuler la phase réceptrice avec un débit fixe et égal à 1 $mL.min^{-1}$. Ce débit correspond au débit minium. Chaque pompe possède deux têtes de pompe. Ce dispositif permet d'utiliser la même pompe pour une même phase et d'avoir le même débit à l'entrée et à la sortie. Les expériences sont réalisées avec l'huile de colza2.

Les prélèvements ont lieu à la sortie de chaque phase aqueuse.

L'influence du débit de la phase aqueuse d'alimentation sur le transfert de phénol est étudiée.

Dans le tableau 4.3 sont reportées les conditions opératoires des manipulations réalisées.

La figure 4.45 représente le schéma de fonctionnement.

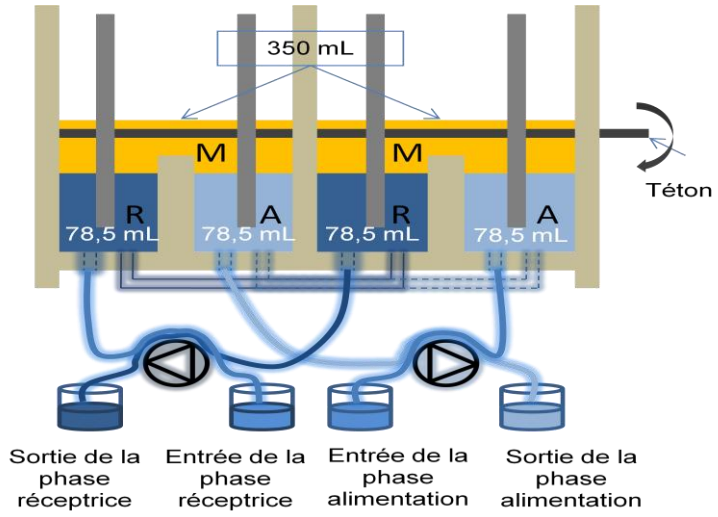



*Figure 4.55 : schéma du contacteur fonctionnant en mode ouvert.*

| N° de l'essai | Concentration initiale de l'alimentation $mg.L^{-1}$ | Débit de la phase d'alimentation $mL.min^{-1}$ | Débit de la phase réceptrice $mL.min^{-1}$ | pH de la phase de l'alimentation | pH de la phase réceptrice | Volume de la phase organique mL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 100 | 2 | 1 | 2 | 13 | 350 |
| 31 | 100 | 4 | 1 | 2 | 13 | 350 |
| 32 | 100 | 8 | 1 | 2 | 13 | 350 |
| 33 | 100 | 10 | 1 | 2 | 13 | 350 |
| 34 | 100 | 12 | 1 | 2 | 13 | 350 |

*Tableau 4.3: Paramètres utilisés lors de l'étude en système ouvert ($N=0,5\ tr.min^{-1}$).*

### 4.3.2 Influence du débit des phases aqueuses

Cinq débits de la phase d'alimentation sont utilisés. Ce sont 2, 4, 8, 10 et 12 $mL.min^{-1}$. Le débit de la phase réceptrice est fixé à 1 $mL.min^{-1}$.

Les résultats obtenus dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice sont représentés sur les figures 4.46 et 4.47.

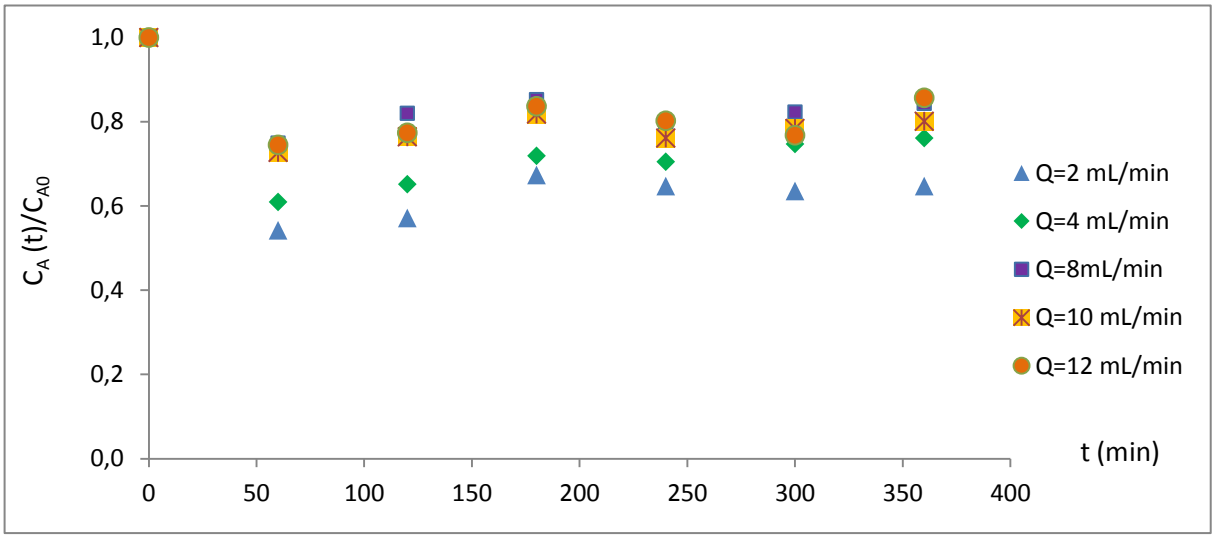



*Figure 4.56 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation (pH 2, pH 13, $C_{A0}=100\ mg.L^{-1}$, $N=0,5\ tr.min^{-1}$ et $V_{org}=350\ mL$ : essais 30 à 34).*

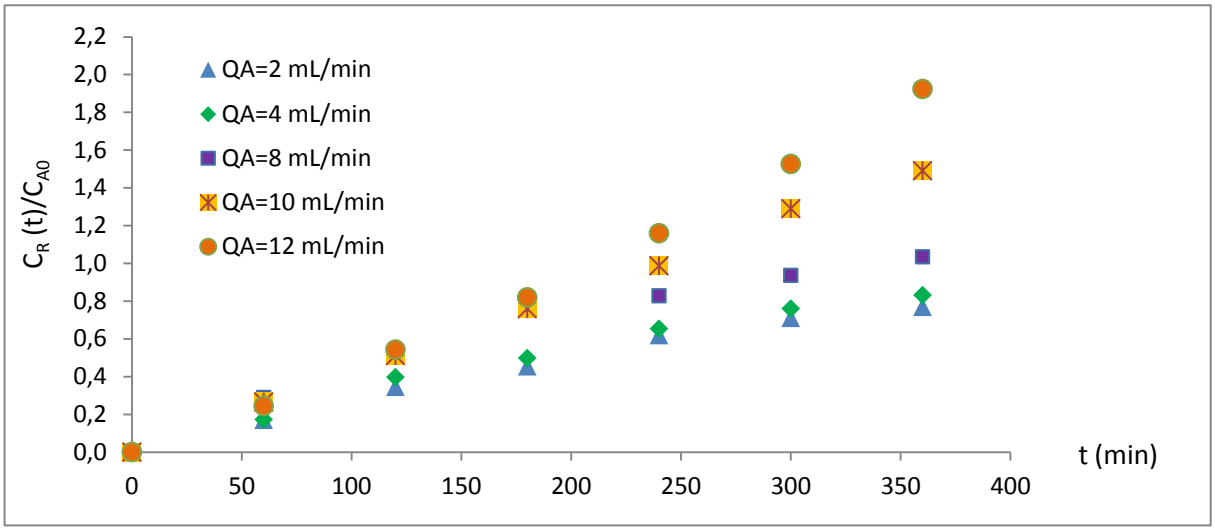



*Figure 4.57 : Evolution temporelle de la fraction de phénol présent dans la phase réceptrice (pH 13, pH 2, $C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$, $Q_R$=1 mL.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essais 30 à 34).*

En variant le débit dans la phase d'alimentation, nous constatons que la fraction de phénol présent dans la phase d'alimentation prend une valeur constante après une heure de fonctionnement du pertracteur.

La fraction de phénol présent dans la phase réceptrice croît au cours du temps. A partir d'un débit de 8 mL.min$^{-1}$ et après six heures de fonctionnement, il est possible de concentrer la solution de phénol.

### 4.3.3 Conclusion

Une augmentation du débit dans la phase d'alimentation permet d'améliorer le transfert de phénol aux deux interfaces, quand le pertracteur est utilisé en mode ouvert. En mode ouvert, il est aussi possible de récupérer et de concentrer le phénol contenu dans une phase aqueuse.

## 4.4 CONCLUSION

Le pertracteur fonctionnant en mode fermé, semi-ouvert ou ouvert permet de récupérer le phénol contenu dans une phase aqueuse de pH 2 ou de pH 7. Ce phénol est ensuite récupéré dans une phase aqueuse réceptrice ayant un pH égal à 12 ou à 13 grâce à une phase organique de l'huile de colza.

Quelque soit le mode de fonctionnement, la cinétique de transfert du phénol dépend de la vitesse de rotation des disques.

En mode semi-ouvert ou ouvert, il est possible de récupérer et de concentrer la solution de phénol.

Le volume de phase organique influe peu sur la cinétique d'extraction du phénol de la phase aqueuse acide. Par contre, il agit sur la vitesse d'extraction du phénol de la phase organique.

Des solutions aqueuses phénolées de pH 2 et de pH 7 permettent l'extraction du phénol par la phase organique, avec la même cinétique.

Des solutions de phénol de concentration allant jusqu'à 300 $mg.L^{-1}$ peuvent être traitées en utilisant le contacteur à disques tournants.

# CHAPITRE 5: DETERMINATION DES PARAMETRES DU TRANSFERT DE MATIERE PAR MODELISATION

## 5.1 INTRODUCTION

Le mouvement de molécules au sein d'un fluide est dû à deux phénomènes de transport : la diffusion moléculaire assurée par le mouvement brownien et la convexion due à l'écoulement du fluide. De nombreuses opérations unitaires sont le siège d'un transfert de solutés à travers l'interface entre deux phases. La prédiction du transfert de matière à l'interface n'est pas simple, puisque dans une même phase, les concentrations de solutés au cœur de la phase, à proximité de l'interface et à l'interface sont souvent différentes. Pour y remédier un coefficient de transfert de matière k est introduit. Il traduit l'existence d'une zone de très faible épaisseur située de part et d'autre de l'interface, où est localisée la résistance au transfert. Le flux en soluté s'écrit alors :

flux de matière = coefficient de transfert × forme motrice (5.1)

L'allure du profil de concentration de soluté i au niveau de l'interface est représentée à la figure 5.1.

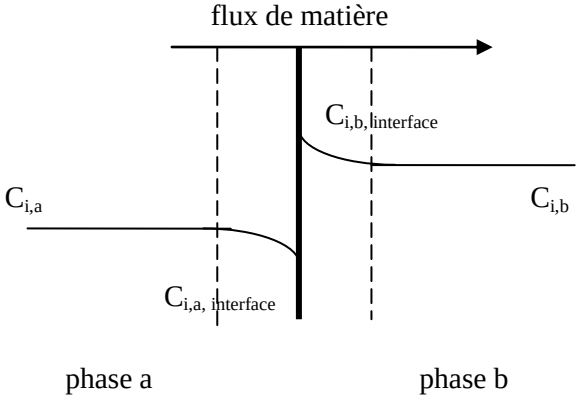



*Figure 5.1 : Profil de concentration C du soluté i.*

Le transfert de matière dans chaque phase entraîne dans celle-ci, l'existence de gradients de concentration. La force motrice du transfert est ainsi une différence de concentrations. Elle peut-être définie d'une manière locale ou globale.

Localement, le transfert de matière a lieu tant qu'il existe un écart entre la concentration de i au sein d'une phase et la concentration de i à l'interface. Le coefficient de matière local est noté k.

Au niveau global, la force motrice est l'écart entre la concentration de i dans la phase et sa concentration à l'équilibre thermodynamique. On parle alors de coefficient de matière global, noté K.

Dans la littérature, on dénombre plusieurs modèles théoriques permettant l'estimation du coefficient de transfert k. Ce sont le modèle du double film (Whitman, 1923), le modèle de la pénétration (Higbie, 1935) et le modèle de renouvellement de surface (Danckwerts, 1951).

## 5.2 PRESENTATION DES MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE A UNE INTERFACE

### 5.2.1 Le modèle du double film

La théorie du double film a été introduite par Lewis et Whitman en 1924 (Lewis et Whitman, 1924). Elle considère que l'interface entre deux fluides est composée de deux films stagnants dans lesquels la résistance au transfert est localisée et que le transfert a lieu par pure diffusion. Le modèle suggère que les deux phases sont à l'équilibre à l'interface, ce qui permet la migration du soluté, contenu dans une phase vers l'autre phase. Par conséquent, aucune résistance n'existe au niveau des interfaces. La résistance du transfert de matière n'est localisée que dans les deux films minces stagnants, de chaque côté de l'interface : la concentration en soluté au-delà du film mince est supposée homogène au sein de chaque phase. Le modèle du double film admet que le coefficient de transfert est inversement proportionnel à l'épaisseur du film $\delta$ selon :

$$k = \frac{D}{\delta} \qquad (5.2)$$

où D est le coefficient de diffusion et $\delta$ est l'épaisseur du film, qui est fonction des conditions hydrodynamiques. La première limite de ce modèle réside dans la détermination de l'épaisseur du film.

Le transfert de soluté dans un système à trois phases liquides s'effectue par diffusion à travers la membrane, sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane. La schématisation du transfert de matière de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est représentée sur la figure 5.2.

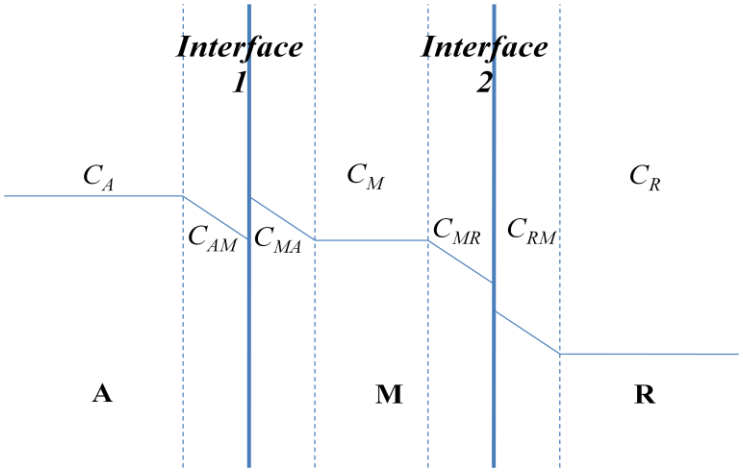



*Figure 5.2 : Schématisation du transfert de matière dans un système à trois phases liquides.*

### 5.2.2 Le modèle de la pénétration de Higbie

La théorie classique de pénétration (Higbie, 1935) est plus réaliste que celle du double film. Higbie considère que des paquets de fluide, appelés tourbillons sont formés au sein de la phase liquide et sont transportés par convexion jusqu'à l'interface. Ils passent à travers l'interface où ils restent en contact avec l'autre phase pendant un temps très court appelé temps de contact $t_c$. Ce temps est supposé suffisant pour que le transfert en régime stationnaire dans le liquide soit le même pour tous les tourbillons. Ensuite, les paquets de fluides s'immergent au sein de leur propre phase par convection, transmettent la matière accumulée et des nouveaux tourbillons prennent la relève.

Pendant le temps de contact, le transfert de matière se fait par diffusion moléculaire. Higbie suppose que les paquets de fluide restent à l'interface pendant la même durée $t_c$. Il obtient un coefficient partiel de transfert de matière de la forme suivante :

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\, t_c}} \tag{5.3}$$

### 5.2.3 Le modèle du renouvellement de surface

Les temps de contact ne sont pas toujours identiques, c'est pourquoi Danckwerts (Danckwerts, 1951) propose qu'un paquet de fluide à l'interface puisse être remplacé par un autre à tout instant. Ainsi à l'interface, les paquets de fluide ont un âge compris entre zéro et

l'infini. Il a modifié le modèle de pénétration en remplaçant le temps de contact $t_c$ constant dans le modèle de Higbie par une distribution des temps de contact. Danckwerts obtient alors un coefficient partiel de transfert de matière sous la forme :

$$k = \sqrt{D\,s} \tag{5.4}$$

où s est la fréquence de renouvellement de l'interface, ou la durée de vie moyenne des paquets de fluide à l'interface.

Le choix du modèle dépend surtout de sa commodité d'emploi. Les calculs relatifs au modèle du double film sont en général plus simples. Les cas où le taux de renouvellement à l'interface est connu, sont peu fréquents et limitent l'utilisation de la théorie du renouvellement de surface. Le modèle de la pénétration et celui du renouvellement de surface conviennent pour des temps de transfert courts, en régime non stationnaire. Ainsi, nous utilisons le modèle du double film qui prévaut pour des temps de transfert plutôt longs.

## 5.3 APPLICATION DU MODELE DU DOUBLE FILM EN MODE FERME

Bien que le modèle du double film ne corresponde pas à la réalité, nous choisissons de l'utiliser en raison de sa simplicité.

### 5.3.1 Les hypothèses

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- A l'interface, il existe un équilibre thermodynamique;
- Une couche limite existe au voisinage de l'interface;
- Le transfert de matière dans la couche limite a lieu par diffusion moléculaire et le profil de concentration est linéaire;
- La résistance au transfert de matière est localisée dans les films, de part et d'autre de l'interface et elle est caractérisée par un coefficient de transfert.

Pour permettre une simplification du modèle, plusieurs approximations sont réalisées. Elles concernent :

- les coefficients de partage. Si on suppose, qu'il y a un équilibre aux interfaces, nous avons les relations suivantes :

$$m = \frac{C_{MA}}{C_{AM}} \tag{5.5}$$

$$m' = \frac{C_{MR}}{C_{RM}} \tag{5.6}$$

Nous prendrons les valeurs obtenues au chapitre trois et leurs valeurs sont respectivement égales à 1,9 et 0,1.

- l'accumulation de phénol aux interfaces. Nous supposons que la résistance au transfert de matière à l'interface est négligeable et qu'il n'y a donc pas d'accumulation de phénol à l'interface. Les deux flux de phénol s'écrivent :

$$J_A = k_M(C_{MA} - C_M) = k_A(C_A - C_{AM}) \tag{5.7}$$

$$J_R = k_M(C_M - C_{MR}) = k_R(C_{RM} - C_R) \tag{5.8}$$

- le volume des phases aqueuses. Les volumes initiaux des phases aqueuses étant égaux, les surfaces d'échange assurées par le contacteur sont égales.

$$V_A = V_R = V \text{ et } S_A = S_R = S \tag{5.9}$$

Ces surfaces sont estimées dans l'annexe 7.

- les conditions de circulation des phases aqueuses. Les deux phases aqueuses circulent dans des conditions identiques, car la vitesse de rotation des disques est la même pour chaque compartiment. De plus, les propriétés physiques et chimiques de ces phases étant proches, nous supposons que les coefficients partiels de transfert de matière sont égaux selon :

$$k_A = k_R = k \tag{5.10}$$

### 5.3.2 Les équations du modèle

La variation de la concentration de phénol dans la phase d'alimentation est donnée par l'équation :

$$V_A \frac{dC_A}{dt} = -K_A S_A (C_A - \frac{C_M}{m}) \tag{5.11}$$

De même, la variation de la concentration de phénol dans la phase organique s'écrit :

$$V_M \frac{dC_M}{dt} = K_A S_A (C_A - \frac{C_M}{m}) - K_R S_R (\frac{C_M}{m'} - C_R) \tag{5.12}$$

L'équation de conservation de phénol s'énonce :

$$V_R C_R = V_A (C_{A0} - C_A) - V_M C_M \tag{5.13}$$

Les coefficients globaux de transfert de matière $K_A$ et $K_R$ sont reliés aux coefficients partiels, dans la couche limite côté phase aqueuse k et dans la couche limite côté phase organique $k_M$ selon :

$$\frac{1}{K_A} = \frac{1}{k_A} + \frac{1}{m\ k_M} \tag{5.14}$$

$$\frac{1}{K_R} = \frac{1}{k_R} + \frac{1}{m'\ k_M} \tag{5.15}$$

En tenant compte des hypothèses ci-dessus, le modèle suivant est obtenu pour la pertraction du phénol, en mode fermé :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{k\ k_M S}{V(mk_M + k\ )} (mC_A - C_M) \tag{5.16}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k\ k_M S}{V_M(mk_M + k\ )} (mC_A - C_M) - \frac{k\ k_M S}{V_M(m'k_M + k\ )} (C_M - m'C_R) \tag{5.17}$$

$$VC_R = V(C_{A0} - C_A) - V_M C_M \tag{5.18}$$

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$C_A = C_{A0}, \quad C_M = 0 \text{ et } C_R = 0 \tag{5.19}$$

Deux paramètres interviennent dans ces équations. Ce sont les coefficients partiels de transfert de matière k et $k_M$.

### 5.3.3 Détermination des paramètres

A partir des expériences mentionnées au chapitre précédent, l'évolution temporelle des concentrations de phénol dans chaque aqueuse est connue. L'évolution temporelle des concentrations de phénol dans la phase organique est calculée par un bilan de matière. La méthode consiste à intégrer les équations (5.16) à (5.18). Les coefficients partiels de transfert de matière k et $k_M$ sont obtenus en minimisant l'écart entre les évolutions obtenues expérimentalement et celles calculées à partir du modèle. Cet écart est représenté par la fonction objectif F, définie selon :

$$F = \sum \left| 1 - \frac{C_{A,calc}(t)}{C_{A,exp}(t)} \right| + \sum \left| 1 - \frac{C_{R,calc}(t)}{C_{R,exp}(t)} \right| \qquad (5.20)$$

La résolution est réalisée avec la fonction solveur du logiciel Excel. Le facteur de régression $R^2$ est également calculé par Excel et présenté sur les courbes correspondantes.

### 5.3.4 Les résultats

Nous donnons les résultats en deux temps. Nous déterminons d'abord les coefficients de transfert de matière, pour quelques essais. Nous relions ensuite ces coefficients à l'hydrodynamique dans le pertracteur et aux propriétés du système.

Nous avons déterminé les coefficients de matière pour 5 expériences mentionnées au chapitre précédent. Ce sont les essais 19, 21, 22, 23 et 24. Ils sont réalisés avec une concentration initiale de phénol égale à 100 et 300 $mg.L^{-1}$, une vitesse de rotation comprise entre 0,5 et 1,5 $tr.min^{-1}$ et un volume de membrane égal à 350 ou 700 mL. Ces essais sont sélectionnés, car ils permettent d'obtenir des nombres de Reynolds différents.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 5.1 et sur les figures 5.3 à 5.7.

| N° de l'essai | N<br>$tr.min^{-1}$ | Concentration initiale de l'alimentation<br>$mg.L^{-1}$ | Volume de la phase organique mL | k<br>$m.s^{-1}$ | $k_M$<br>$m.s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 1 | 100 | 350 | $6,50.10^{-6}$ | $4,84.10^{-6}$ |
| 21 | 0,5 | 100 | 350 | $2,86.10^{-6}$ | $3,33.10^{-6}$ |
| 22 | 1,5 | 100 | 350 | $6,21.10^{-6}$ | $7,23.10^{-6}$ |
| 23 | 1 | 100 | 700 | $3,00.10^{-6}$ | $2,59.10^{-6}$ |
| 24 | 0,5 | 300 | 350 | $3,06.10^{-6}$ | $3,12.10^{-6}$ |

*Tableau 5.1: valeurs des coefficients de transfert k et $k_M$.*

Ainsi, nous obtenons des coefficients partiels de transfert de matière compris entre $2.10^{-6}$ et $7.10^{-6}$ $m.s^{-1}$. k et $k_M$ semblent croître avec la vitesse de rotation des disques : une augmentation de la vitesse permet un meilleur renouvellement des films.

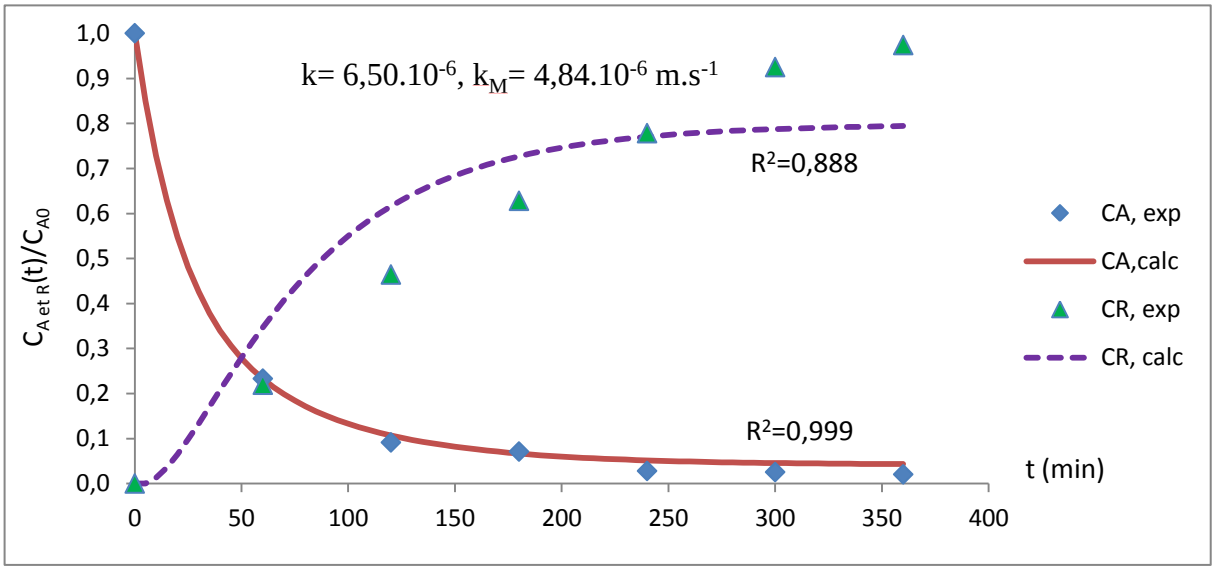



*Figure 5.3 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 $mg.L^{-1}$, N=1 $tr.min^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 19).*

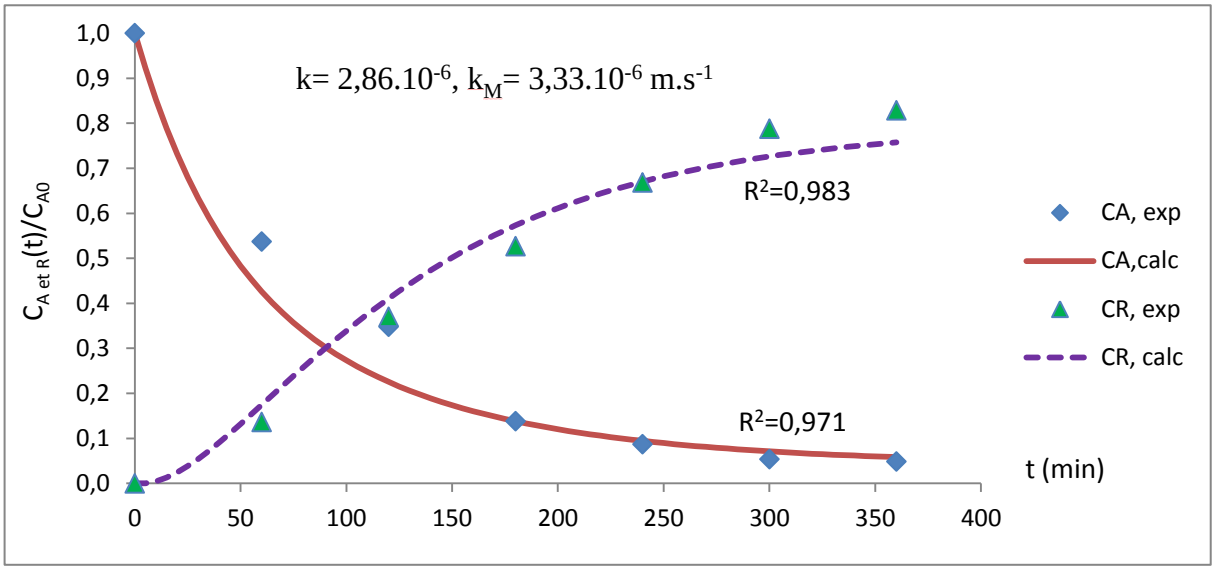



*Figure 5.4 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 21).*

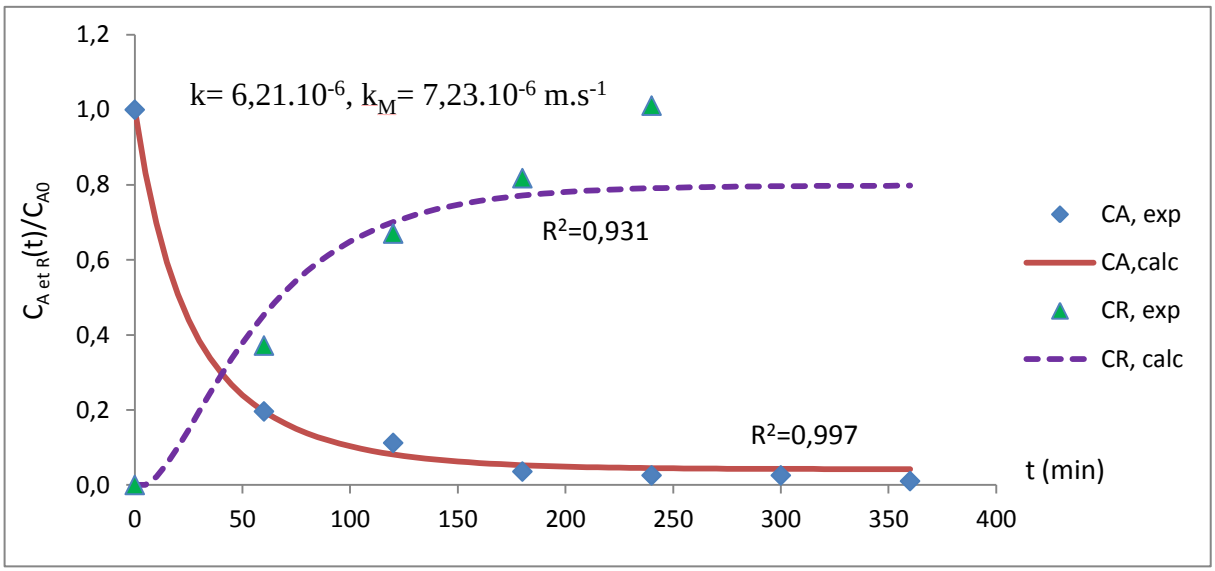



*Figure 5.5 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 22).*

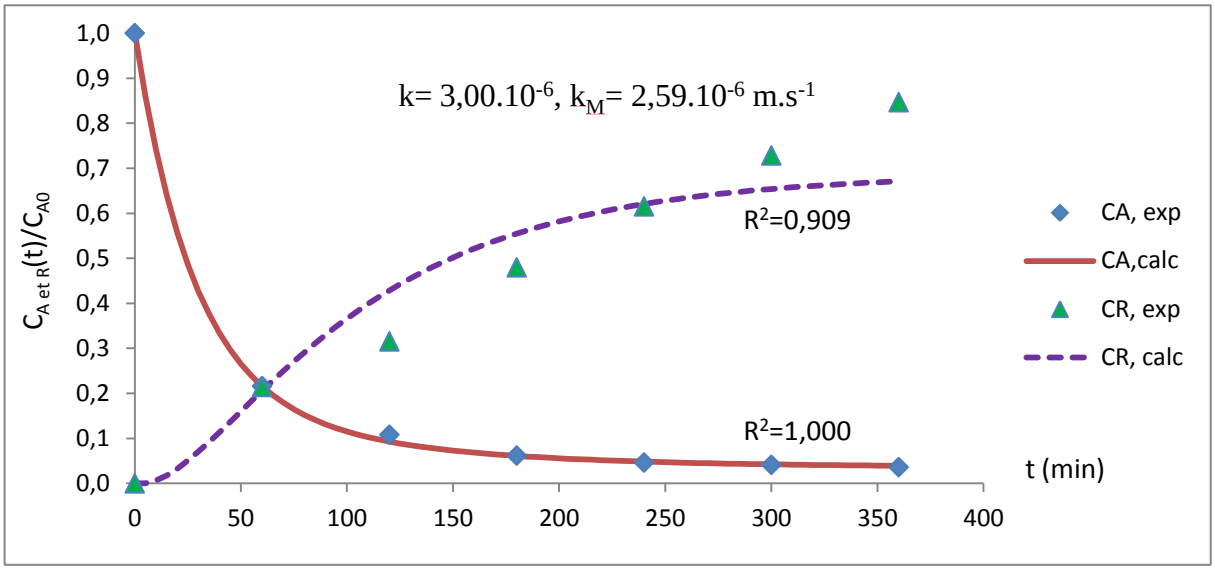



*Figure 5.6 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=100 mg.L$^{-1}$, N=1 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=700 mL : essai 23).*

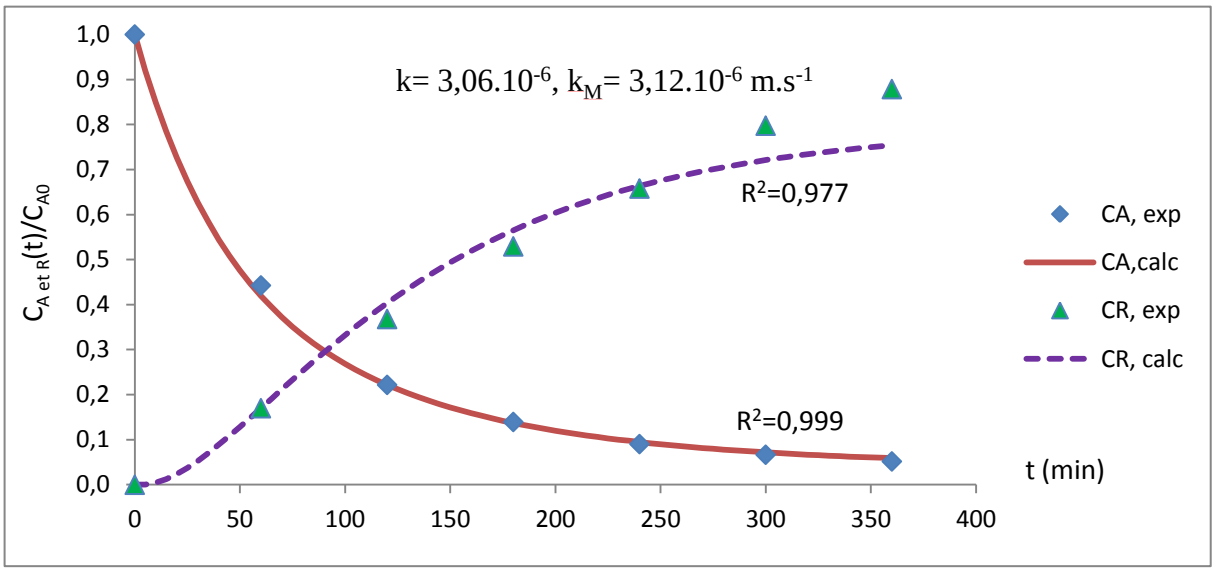



*Figure 5.7 : Evolution temporelle des concentrations $C_A$ et $C_R$ obtenues expérimentalement et par modélisation ($C_{A0}$=300 mg.L$^{-1}$, N=0,5 tr.min$^{-1}$ et $V_{org}$=350 mL : essai 24).*

Le modèle du double film permet ainsi de représenter les résultats expérimentaux obtenus dans le pertracteur fonctionnant en mode fermé.

### 5.3.5 Détermination d'une corrélation entre des nombres adimensionnels

Les phases aqueuse et organique, utilisées dans notre système étant très différentes, le coefficient de diffusion du phénol dans ces deux phases et les nombres adimensionnels de Sherwood, de Schmidt et de Reynolds sont estimés.

Le coefficient de transfert varie en fonction de plusieurs variables indépendantes, qui sont : le coefficient de diffusion D, le diamètre du disque d, la vitesse linéaire à la périphérie des disques u et de la viscosité cinématique ν. Des variables adimensionnelles sont introduites, ce sont le nombre de Reynolds $\mathrm{Re} = \frac{u\,d}{\nu}$, le nombre de Schmidt $\mathrm{Sc} = \frac{\nu}{D}$ et le nombre de Sherwood $\mathrm{Sh} = \frac{k\,d}{D}$. Elles permettent ainsi d'exprimer le coefficient de transfert de matière avec une corrélation de la forme (Midoux, 1985) :

$$\mathrm{Sh} = f(\mathrm{Re}, \mathrm{Sc}) \tag{5.21}$$

Des études montrent que les données de transfert suivent la corrélation suivante :

$$\mathrm{Sh} = a\,\mathrm{Re}^{b}\,\mathrm{Sc}^{0,33} \tag{5.22}$$

Afin de pouvoir calculer a et b, il reste à estimer le coefficient de diffusion du phénol dans un solvant A, en utilisant la corrélation empirique de Wilke et Chang (Wilke et Chang, 1955), dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$D_{\text{phénol,A}} = \frac{(117{,}3.10^{-18})(\varphi_A\ M_A)^{0,5}\ T}{\mu_A\ v_{\text{phénol}}^{0,6}} \tag{5.23}$$

où $\varphi_A$ est le paramètre d'association du solvant et $\varphi_{eau}$ = 2,26 et $\varphi_{colza}$ =1,0 (Hayduk et Laudie, 1974). $v_{phénol}$ est le volume molaire du phénol au point d'ébullition normale. Il est obtenu en sommant le volume molaire de chaque atome et en tenant compte que le phénol est un cycle aromatique à six carbones (Treybal, 1988), selon :

$$v_{\text{phénol}} = (6\times 0{,}0148) + (6\times 0{,}0037) + (1\times 0{,}012) - 0{,}015 = 0{,}108\,\mathrm{m^3.kmol^{-1}} \tag{5.24}$$

A 20°C, les coefficients de diffusion du phénol dans la phase aqueuse et dans la phase organique sont respectivement estimés à $1{,}66.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ et $1{,}78.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$. Nous constatons que le phénol diffuse plus rapidement dans la phase aqueuse que dans la phase organique.

Grâce aux résultats le nombre de Reynolds, qui caractérise l'hydrodynamique dans le pertracteur, est déterminé pour les essais 19, 21 et 22. Pour une même vitesse de rotation, il est plus élevé dans la phase aqueuse que dans la phase organique. Pour la phase aqueuse, le nombre de Schmidt est égal à 604,75. Pour la phase organique il vaut $264{,}50.10^3$. La phase organique transfert mieux la quantité de mouvement que la quantité de matière.

Afin de pouvoir déterminer a et b, l'évolution du logarithme du nombre de Sherwood par rapport au nombre de Schmidt en fonction du logarithme du nombre de Reynolds est représentée sur les figures 5.8 et 5.9, pour les essais 19, 21 et 22.

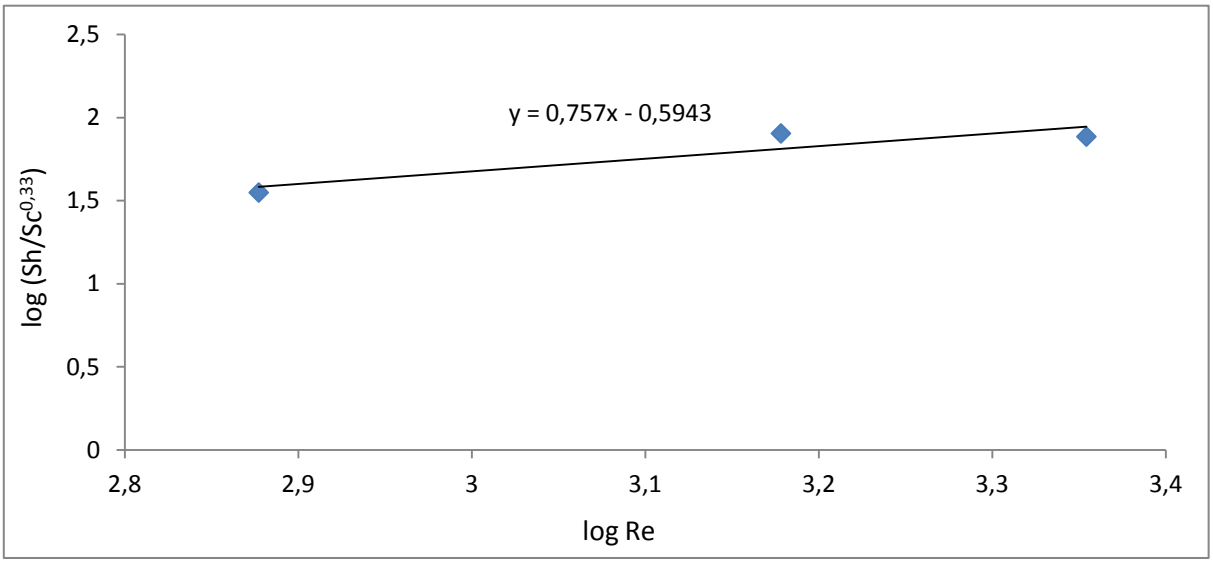



*Figure 5.8 : Evolution du logarithme du nombre de Sherwood par rapport au nombre de Schmidt en fonction du logarithme du nombre de Reynolds pour la phase aqueuse ( ◆ : essais 19, 21 et 22).*

Nous obtenons pour la phase aqueuse :

$$Sh = 0{,}25\, Re^{0{,}76}\, Sc^{0{,}33} \qquad (5.25)$$

Le résultat de l'équation 5.25 est proche de ceux obtenus dans des contacteurs à disques tournants par Sherwood (Sherwood et al., 1975) et par Alexandrova (Alexandrova et al., 2000) :

$$Sh \propto Re^{0,6}\, Sc^{0,33} \tag{5.26}$$

$$Sh = 0,71\, Re^{0,6}\, Sc^{0,33} \tag{5.27}$$

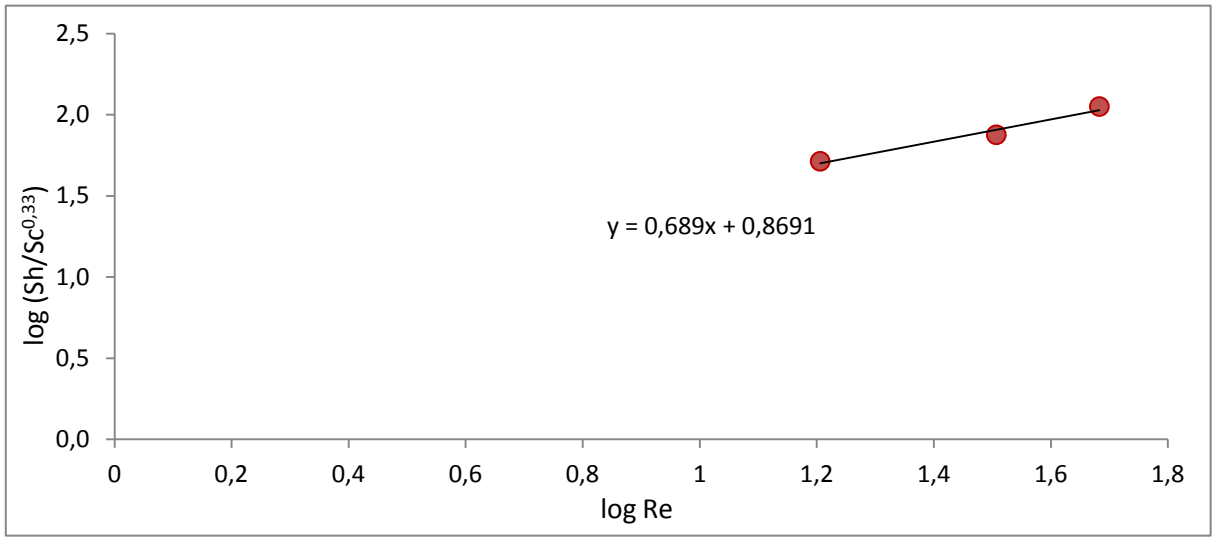



*Figure 5.9 : Evolution du logarithme du nombre de Sherwood par rapport au nombre de Schmidt en fonction du logarithme du nombre de Reynolds pour la phase organique (● : essais 19, 21, 22).*

De même pour la phase organique, nous obtenons :

$$Sh = 7,4\, Re^{0,69}\, Sc^{0,33} \tag{5.28}$$

## 5.4 CONCLUSION

Compte tenu des propriétés physico-chimiques de notre système, le phénol diffuse plus rapidement dans la phase aqueuse que dans la phase organique.

En utilisant le facteur de régression ($R^2$), la superposition des courbes expérimentales et celles calculées à l'aide du modèle présentent un faible écart et donnent des résultats satisfaisants.

Les évolutions temporelles des concentrations de phénol présentes dans le pertracteur fonctionnant en système fermé ont permis d'obtenir un ordre de grandeur des coefficients de transfert dans les phases aqueuse et organique. Ceci nous a permis d'obtenir une corrélation entre le coefficient de transfert, l'hydrodynamique du système et les propriétés thermo-physiques.

# CHAPITRE 6: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail. Nous avons décidé de traiter des solutions phénolées en utilisant une membrane liquide. Nous avons choisi d'utiliser l'huile de colza, qui est un solvant non toxique et renouvelable.

Nous avons réalisé des expériences dans le pertracteur à disques tournants. Les résultats de l'étude montrent que la pertraction en système fermé, semi-fermé et ouvert est une technique efficace pour traiter des solutions phénolées. La pertraction en système fermé et semi-fermé a permis de travailler avec des solutions de concentrations de 300 $mg.L^{-1}$. De plus, nous pouvons constater que la vitesse de rotation de disques et la concentration sont les paramètres que influent sur la récupération de phénol. Les résultats expérimentaux ont permis de remarquer le phénol est bien transféré de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice. Les vitesses égales à 0,5 et 1 $tr.min^{-1}$, sont préférées car elles ne conduisent pas à l'apparition d'émulsion. De plus en système semi-fermé et ouvert, la solution de phénol récupérée a pu être concentrée. Enfin, la modélisation basée sur la théorie du double film, a permis d'estimer l'ordre de grandeur des coefficients de transferts de matière partiels pour différentes vitesses de rotation en système fermé.

Cette technique présente l'avantage d'utiliser des solvants à faible coefficient de partage, contrairement à l'extraction classique. L'intérêt de la méthode proposée est d'utiliser des solvants non toxiques et moins polluants, et d'autre part, plus économiques que les solvants habituels.

Faute de temps, le nombre d'expériences a été limité. Cependant, nous tenons à faire quelques propositions concernant des études futures sur ce contacteur :

- De faire varier la concentration du phénol dans le cas des modes semi-fermé et ouvert comme cela a déjà été effectué dans le système fermé afin de confirmer nos résultats pour tous les systèmes.
- De faire varier le débit de la phase d'alimentation en régimes semi-fermé et ouvert afin de constater son influence sur le transfert de matière.
- D'augmenter la concentration de phénol jusqu'à des valeurs supérieures à 300 $mg.L^{-1}$, afin de définir la concentration maximale pouvant être transférée par le contacteur pour les trois modes (fermé, semi-fermé et ouvert).

- De chercher un autre solvant non toxique et plus efficace que l'huile de colza et vérifier les vitesses de rotation de disques.
- De travailler avec un autre système triphasique en changeant le soluté afin de constater que cette technique est applicable à d'autres solutés.
- De faire varier l'épaisseur de la surface hydrophile (tissu en coton), car il peut être un paramètre influant sur l'efficacité du transfert de matière et d'utiliser d'autres matériaux pour la surface hydrophile.
- De développer un modèle pour l'estimation des coefficients de transfert partiels en mode semi-fermé et ouvert.
- Développer des modèles pour la simulation du transfert en mode semi-fermé et ouvert.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adak, A, et Pal, A. "Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies." Separation and Purification Technology 50(2): 256-262, (2006).

Adán, C., Martínez-Arias, A., Malato, S, et Bahamonde, A. "New insights on solar photocatalytic degradation of phenol over Fe-$TiO_2$ catalysts: Photo-complex mechanism of iron lixiviates." Applied Catalysis B: Environmental **93**(1-2): 96-105, (2009).

Aguiar, A, et Ferraz, A. "$Fe^{3+}$- and $Cu^{2+}$-reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions." Chemosphere **66**(5): 947-954, (2007).

Ahmadpour, A, et Do. D. D. "The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation." Carbon **35**(12): 1723-1732, (1997).

Aksu, Z, et Yener, J. "A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents." Waste Management **21**(8): 695-702, (2001).

Alessi, P., Canepa, B, et Kikic, I. "Influence of operating parameters on selectivity in a separation process by liquid membrane permeation for the system styrene-ethylbenzene." Canadian Journal of Chemical Engineering **57**(1): 54, (1979).

Alexandrova, S., Saboni, A., Boyadzhiev, L., Mouhab, N, et Estel, L. "Récupération de substances par pertraction à films tournants." Chemical Engineering Journal **79**(2): 155-163, (2000).

Alexandrova, S., Dimitrov, K., Saboni, A, et Boyadzhiev, L. "Selective recovery of silver from dilute polymetal solutions by rotating film pertraction." Separation and Purification Technology **22-23**: 567-570, (2001).

Ata, O. N. "Modelling of copper ion transport through supported liquid membrane containing LIX 984." Hydrometallurgy **77**(3-4): 269-277, (2005).

ATSDR. "Management guidelines for phenol." Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2003).

ATSDR. "Notice of the revised priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles." Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2007).

ATSDR. "Toxicological profile for phenol." Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2008).

ATSDR. "Priority data needs for phenol." Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2009).

Babich, H, et Davis, D. L. "Phenol: areview of environmental and health risks." Journal Regulatory Pharmaceutical Toxicology **1**: 90-109, (1981).

Baek, K., Kim, B-K, et Yang, J.W. "Application of micellar enhanced ultrafiltration for nutrients removal." Desalination **156**(1-3): 137-144, (2003).

Baek, K, et Yang, J-W. "Cross-flow micellar-enhanced ultrafiltration for removal of nitrate and chromate: competitive binding." Journal of Hazardous Materials **108**(1-2): 119-123, (2004).

Balaji, S., Chung, S. J., Thiruvenkatachari, R, et Moon, I. S. "Mediated electrochemical oxidation process: Electro-oxidation of cerium(III) to cerium(IV) in nitric acid medium and a study on phenol degradation by cerium(IV) oxidant." Chemical Engineering Journal **126**(1): 51-57, (2007).

Bajaj, M., Gallert, C, et Winter, J. "Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor." Bioresource Technology **99**(17): 8376-8381, (2008).

Bajaj, M., Gallert, C, et Winter, J. "Treatment of phenolic wastewater in an anaerobic fixed bed reactor (AFBR)--Recovery after shock loading." Journal of Hazardous Materials **162**(2-3): 1330-1339, (2009).

Banat, F. A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S, et Hayajneh, O. "Adsorption of phenol by bentonite." Environmental Pollution **107**(3): 391-398, (2000).

Bao, Y. D, et He, Y. "Study on noise of rapeseed oil blends in a single-cylinder diesel engine." Renewable Energy : 1789-1798, (2006).

Barrios-Martinez, A., Barbot, Marrot, B., Moulin, P, et Roche, N. "Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR." Journal of Membrane Science **281**(1-2): 288-296, (2006).

Bayarri, B., Giménez, J., Curco, D, et Esplugas, S. "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by $TiO_2$/UV: Kinetics, actinometries and models." Catalysis Today **101**(3-4): 227-236, (2005).

Behr, J. P., Kirch, M, et Lehn, J. M. "Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes: dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process." Journal of the American Chemical Society 107: 241,(1985).

Borisover, M., Graber, E. R., Bercovich, F, et Gerstl, Z. "Suitability of dye-clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions." Chemosphere **44**(5): 1033-1040, (2001).

Boyadzhiev, L., Bezenshek, E, et Lazarova, Z. "Removal of phenol from waste water by double emulsion membranes and creeping film pertraction." Journal of Membrane Science **21**(2): 137-144, (1984).

Boyadzhiev, L et Alexandrova, S. "Dephenolation of phenol containing waters by Rotating Film Pertraction." Separation Science and Technology **27** (10): 1307-1317, (1992).

Boyadzhiev, L et Alexandrova, S. "Removal of phenol from aqueous solutions by continuous RF-pertraction." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **63** (2): 109-112, (1995).

Boyadzhiev, L., Alexandrova, S., Kirilova, Z et Saboni, A. " Pertraction continue de tylosine dans un contacteur à films tournants." Chemical Engineering Journal **95**(1-3): 137-141, (2003).

Bukhari, N., Chaudry, M. A, et Mazhar, M. "Cobalt(II) transport through triethanolamine-cyclohexanone supported liquid membranes." Journal of Membrane Science **234**(1-2): 157-165, (2004).

Burgard, M., Jurdy, L., Park, H. S, et Heimburger, R. "Liquid-liquid extraction and liquid membranes: an analysis of transport rates of potassium and rubidium salts through a liquid membrane containing dibenzo 18 crown 6." Nouveau Journal de Chimie **7**: 575-578, (1983).

Cahn, R. P, et Li, N. N. "Separation of phenol from wastewater by the liquid membrane technique." Separation Science and Technology **9(6)**: 505, (1974).

Chan, C-H, et Lim, P-E. "Evaluation of sequencing batch reactor performance with aerated and unaerated FILL periods in treating phenol-containing wastewater." Bioresource Technology **98**(7): 1333-1338, (2007).

Chedeville, O., Debacq, M., Almanza, M. F, et Porte, C. "Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation." Separation and Purification Technology **57**(2): 201-208, (2007).

Chen, Y-M., Lin, T-F., Huang, J-C, et Hsieh, F-M. "Degradation of phenol and TCE using suspended and chitosan-bead immobilized Pseudomonas putida." Journal of Hazardous Materials **148**(3): 660-670, (2007).

Chiou, C-H., Wu, C-Y, et Juang, R-S. "Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/$TiO_2$ process." Chemical Engineering Journal **139**(2): 322-329, (2008 a).

Chiou, C-H., Wu, C-Y, et Juang, R-S. "Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated $TiO_2$ in aqueous solutions." Separation and Purification Technology **62**(3): 559-564, (2008 b).

Correia, P. F. M. M, et Carvalho, J. M. R. "Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes." Journal of Membrane Science **225**(1-2): 41-49, (2003).

Cote, G. "Extraction liquide-liquide." Techniques de l'Ingénieurs : J 2760, (1998).

Dankwerts, P. V. "Significance of liquid-film coefficients in gas absorption." Industrial & Engineering Chemistry Research (43): 1460-1467, (1951).

Das, S., Banthia, A. K, et Adhikari, B. "Porous polyurethane urea membranes for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water." Chemical Engineering Journal **138**(1-3): 215-223, (2008).

Dimitrov, K., Alexandrova, S., Boyadzhiev, l., Ruellan, S, et Burgard, M. "Recovery of copper from solutions by rotating film pertraction." Separation and Purification Technology **12**(2): 165-173, (1997).

Dimitrov, K., Alexandrova, S., Saboni, A., Debray, E, et Boyadzhiev, L. "Recovery of zinc from chloride media by batch pertraction in a rotating film contactor." Journal of Membrane Science **207**(1): 119-127, (2002 a).

Dimitrov, K., Boyadzhiev, L., Alexandrova, S, et Saboni, A. "Silver recovery from dilute aqueous solutions by using semi-batch RF-Pertraction." Chemical Engineering and Technology **25** (6): 663-666, (2002 b).

Dimitrov, K., Alexandrova, S., Saboni , A, et Boyadzhiev, L. "Récupération de fer (III) par pertraction à films tournants." Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy **5**: 191-200, (2002 c).

Dimitrov, K., Alexandrova, S., Saboni, A., Boyadzhiev, L, et Debray, E. "Separation of metals by Rotating Film Pertraction." Chemical Engineering and Technology **25** (8): 823-827, (2002 d).

Dimitrov, K., Rollet, V., Saboni, A, et Alexandrova, S. "Separation of cobalt (II) and nikel (II) ions by pertraction in a rotating film contactor using Cyanex 302 as a carrier." Separation Science and Technology **40** (10): 2111-2123, (2005).

Dimitrov, K., Rollet, V, et Saboni, A. "Cobalt recovery from sulfate media applying a liquid membrane containing Cyanex 302." Chemical Engineering and Technology **29** (5): 625-630, (2006).

Dimitrov, K., Gancel, F., Montastruc, L, et Nikov, I. "Liquid membrane extraction of bio-active amphiphilic substances: Recovery of surfactin." Biochemical Engineering Journal **42**(3): 248-253, (2008).

Dobre, T., Guzun-Stoica, A, et Floarea, O. "Reactive extraction of phenols using sulfuric acid salts of trioctylamine" Chemical Engineering Science **54**(10): 1559-1563, (1999).

Draxler, J., Marr, R., Prötsch, in: Li, N.N et, Strathmann (Eds.), H. "Separation technology." United Engineerig Trustees, Inc: 204, (1988)

Earhart, J. P., Won, K. W., Wong, H. Y, et Prausnitz, J. M. "Recovery of organic polluants via solvent extraction." Chemical Engineerig **73** (5): 67-75, (1977).

Eiroa, M., Vilar, A., Kennes, C, et Veiga, M. C. "Effect of phenol on the biological treatment of wastewaters from a resin producing industry." Bioresource Technology **99**(9): 3507-3512, (2008).

ETSC. "Seuils de toxicité aiguë-phénol." Expertise Toxicologique des Substances Chimiques, (2008).

Fang, H. H. P., Liang, D. W., Zhang, T, et Liu, Y. "Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition." Water Research **40**(3): 427-434, (2006).

FISC. Fiches Internationales de Sécurité Chimique, ICSC : 1005, 05.03.2002.

FISC. Fiches Internationales de Sécurité Chimique, ICSC : 0530, 11.04.1997.

Fournier-Salaün, M-C, et Salaün, P. "Influence of operating parameters on chromic ions removal from aqueous solution by liquid membranes." Desalination **249**(2): 549-553, (2009).

Gawronski, R, et Religa, P. "Transport mechanism of chromium(III) through the unmixed bulk liquid membrane containing dinonylnaphthalenesulfonic acid as a carrier." Journal of Membrane Science **289**(1-2): 187-190, (2007).

Gecol, H., Ergican, E, et Fuchs, A. "Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane." Journal of Membrane Science **241**: 105-119, (2004).

Ghosh, U. K., Pradhan, N. C, et Adhikari, B. "Separation of water and o-chlorophenol by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membranes and application of modified Maxwell-Stefan equation." Journal of Membrane Science **272**(1-2): 93-102, (2006).

Giner-Chavez, B. I. " Condensed tannins in tropical forages." Thèse, University, Ithaca, (NY, USA), (1996).

Gόmez, J. L., Bódalo, A., Gόmez, E., Hidalgo, A. M., Gόmez, M, et Murcia, M. D. "A transient design model of a continuous tank reactor for removing phenol with immobilized soybean peroxidase and hydrogen peroxide." Chemical Engineering Journal **145**(1): 142-148, (2008).

Gong, S. N., Xing, J., Fang, P., Lu, X, et Chen, Y. "Non-aqueous liquid membrane system." Journal of Membrane Science **205**: 265-272, (2002).

Goswami, A. N, et Rawat, B. S. "Permeation of hydrocarbons through liquid surfactant membranes and formation of liquid crystalline structures." Journal of Membrane Science **20**: 261-272, (1984).

Goswami, A. N., Rawat, B.S, et Krishna, R. "Studies on permeation of hydrocarbons through liquid membranes in a continuous contactor." Journal of Membrane Science **25**(1): 101-107, (1985).

Goud, V. V., Mohanty, K., Rao, M. S, et Jayakumar, N. S. "Phenol removal from aqueous solutions using tamarind nut shell activated carbon: batch qnd column study." Chemical Engineering Technolgy **28**: 814-821, (2005).

Gupta, T., Pradhan, N. C, et adhikari, B. "Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membrane." Journal of Membrane Science **217**(1-2): 43-53, (2003).

Halhouli, K. A., Darwish, N. A, et Al-Jahmany, Y. "Effect of temperature and inorganic salts on the adsorption of phenol from multicomponent system on a decolorizing carbon."Separation Science and Technology **32**: 3027-3036, (1997).

Halwachs, W., Flaschel, E, et Schügerl, K. "Liquid membrane transport -- a highly selective separation process for organic solutes." Journal of Membrane Science **6**: 33-44, (1980).

Halwachs, W, et Schugerl, K. "The liquid membrane technique - A promising extraction process." International Chemical Engineering **20**(4): 519, (1980).

Handbook. " Chemistry and physics." Handbook, 84$^{TH}$, (CRC Press), (2003-2004).

Haque, F., Vaisman, E., Langford, C.H, et Kantzas, A. "Preparation and performance of integrated photocatalyst adsorbent (IPCA) employed to degrade model organic compounds in synthetic wastewater." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **169**: 21-27, (2005).

Hao, X., Pritzker, M, et Feng, X. "Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions." Journal of Membrane Science **335**(1-2): 96-102, (2009).

Hayduk, W, et Laudie, H. "Prediction of diffusion coefficients for non-electrolytes in dilute aqueous solution." AIChE Journal **20**: 611-615, (1974).

Hebatpuria, V. M., Arafat, H. A., Rho, H. S., Bishop, P. L., Pinto, N. G, et Buchanan, C. "Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: leaching studies." Journal of Hazardous Materials **70**(3): 117-138, (1999).

Heerema, L., Roelands, M., Hanemaaijer, J. H., Bont, J, et Verdoes. "In-situ phenol removal from fermentation broth by pertraction." Desalination **200**(1-3): 485-487, (2006).

Herman, C. H., de Jong, F, et Reinhoudt, N. "Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support." Journal of Membrane Science **107**(3): 267-276, (1995).

Higbie, R. "The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure." Transactions of the American Institute of Chemical Engineers (35): 365-377, (1935).

Hosseini, S. N., Borghei, S. M., Vossoughi, M, et Taghavinia, N. "Immobilization of $TiO_2$ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol." Applied Catalysis B: Environmental **74**(1-2): 53-62, (2007).

Huang, Y., Liang, M., Lardy, G., Huff, H. E., Kerley, M, S, et Hsieh, F. "Extrusion processing of repeseed meal for reducing glucosinolates." Animal Feed Science and Technology **56**(1-2): 1-9, (1995).

Huang, J., Wang, X., Jin, Q., Liu, Y, et Wang, Y. "Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite." Journal of Environmental Management **84**(2): 229-236, (2007).

Huang, Y., Ma, X., Liang, G, et Yan, H. "Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution." Chemical Engineering Journal **141**(1-3): 1-8, (2008).

INERIS. "Phénol: Fiche de données toxicologiques et envi ronnementales des substances chimiques." Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des riSques, (2005).

INRS. "Fiche toxicologique." n°15 Institut National de Recherche et de Sécurité, (1997).

INRS. "Fiche Toxicologique." Institut National de Recherche et de Sécurité, (2008).

IPCC. "Intergovernmental Panel on Climate Change." Fourth Assessment Report 4, chap 2, p212, (2007).

James, N. T, et Martin, A.L. "The separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acids to dodecanoic acids." Analyst **77**: 915, (1952).

Jia, Q, et Lua, A. C. "Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **83**(2): 175-179, (2008).

Jiang, H., Fang, Y., Fu, Y, et Guo, Q-X. "Studies on the extraction of phenol in wastewater." Journal of Hazardous Materials **101**(2): 179-190, (2003).

Juang, R-S, et Huang, W-C. "Use of membrane contactors as two-phase bioreactors for the removal of phenol in saline and acidic solutions." Journal of Membrane Science **313**(1-2): 207-216, (2008).

Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Kavipriya, C., Radhika, M., Vennilamani, N, et Pattabhi, S. "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions." Bioresource Technology **87**(1): 129-132, (2003).

Kidak, R, et Ince, N. H. "Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol." Journal of Hazardous Materials **146**(3): 630-635, (2007).

Klaassen, R., Feron, P. H. M, et Jansen, A. E. "Membrane contactors in industrial applications." Chemical Engineering Research and Design **83**(3): 234-246, (2005).

Korzystka, B., Adamczak, H., Sobczynska, A, et Szymanowski, J. "Ultrafiltration characteristics of colloid solutions containing oxyethylated methyl dodecanoate, hexadecyltrimethylammonium bromide and selected phenols as pollutants." Colloids and Surfaces A 212: 175-183, (2003).

Krea, M., Roizard, D., Moulai-Mostefa, N, et Sacco, D. "New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation." Journal of Membrane Science **241**(1): 55-64, (2004).

Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porebski, T., Capala, W, et Ostrowska, I. "Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater." Separation and Purification Technology **40**(2): 123-132, (2004 a).

Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porebski, T., Capala, W, et Ostrowska, I. "Removal of phenol from wastewater by different separation techniques." Desalination **163**(1-3): 287-296, (2004 b).

Kusic, H., Koprivanac, N., Bozic, A. L, et Selanec, I. "Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study." Journal of Hazardous Materials **136**(3): 632-644, (2006).

Lawrence, A. M., Kukkadapu, R. K, et Boyd, S, A. "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium-and-tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite." Applied Clay Science **13**: 13-20, (1998).

Lazarova, Z, et Boyadzhiev, L. "Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier." Journal of Membrane Science **78**(3): 239-245, (1993).

Lazarova, Z, et Boyadzhieva, S. "Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules." Chemical Engineering Journal **100**(1-3): 129-138, (2004).

Li, N. N. "USP." **3**: 410-794, (1968).

Li, N. N. "Separation of hydrocarbons by liquid membrane permeation." Industrial and Engineering Chemistry **10**: 215, (1971).

Lewis, W. K, et Whitman, W. G. "Principles of gas absorption." Industrial & Engineering Chemistry Research (16): 1215-1220, (1924).

Li, Z., Wu, M., Jiao, Z., Bao, B, et Lu, S. "Extraction of phenol from wastewater by N-octanoylpyrrolidine." Journal of Hazardous Materials **114**(1-3): 111-114, (2004).

Lua, A. C, et Jia, Q. "Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed." Chemical Engineering Journal **150**(2-3): 455-461, (2009).

Luo, H., Liu, G., Zhang, R, et Jin, S. "Phenol degradation in microbial fuel cells." Chemical Engineering Journal **147**(2-3): 259-264, (2009).

Lussier, M. G., Shull, J. C, et Miller, D. J. "Activated carbon from cherry stones." Carbon **32**(8): 1493-1498, (1994).

Marr, R., Proetsch, M., Bouvier, A., Draxler, J, et Kriechbaumer, A. "Continuous experiments on liquid membrane permeation in a pilot plant." Chemical Engineering Technolgy **55** (4): 328-337, (1983).

Mathieu, J-M. "Phénol. Acétone. α-Méthylstyrène." Techniques de l'Ingénieurs : J 6490, (2002).

Matta, R., Hanna, K, et Chiron, S. "Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH." Separation and Purification Technology **61**(3): 442-446, (2008).

Melero, J. A., Calleja, G., Martinez, F., Molina, R, et Pariente, M. I. "Nanocomposite Fe2O3/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions." Chemical Engineering Journal **131**(1-3): 245-256, (2007).

Melo, J. S., Kholi, S., Patwardhan, A. W, et Souza, S. F. D. "Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation." Process Biochemistry **40**(2): 625-628, (2005).

Midoux, N. "Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique." Livre, Paris (Lavoisier): (1985).

Mohanty, K., Das, D, et Biswas, M. N. "Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by $ZnCl_2$ activation." Chemical Engineering Journal **115**(1-2): 121-131, (2005 a).

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C, et Biswas, M. N. "Preparation and characterization of activated carbons from terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater." Industrial & Engineering Chemistry Research **44**: 4128-4138, (2005 b).

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C, et Biswas, M. N. "Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts

activated with zinc chloride." Chemical Engineering Science **60**(11): 3049-3059, (2005 c).

Mohanty, K., Das, D, et Biswas, M. N. "Treatment of phenolic wastewater in a novel multi-stage external loop airlift reactor using activated carbon." Separation and Purification Technology **58**(3): 311-319, (2008).

Mollah, A. H, et and Robinson, C. W. "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon--I. Isotherms." Water Research **30**(12): 2901-2906, (1996).

Moussavi, G., Mahmoudi, M, et Barikbin, B. "Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR." Water Research **43**(5): 1295-1302, (2009).

Moussavi, G., Barikbin, B, et Mahmoudi, M. "The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR." Chemical Engineering Journal **158**(3): 498-504, (2010).

Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, M, et Fan, M. "Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal." Chemical Engineering Journal **129**(1-3): 133-142, (2007).

Nag, A., Gupta, N, et Bswas, M. N. "Removal of chromium (VI) and arsenic (III) by chemically treated sawdust." Indian Journal of Environmental Protection 19: 119-124, (1999).

Nita, I., Neagu, A., Geacai, S., Dumitru, A, et Sterpu, A. "Study of the behavior of some vegetable oils during the thermal treatment." Technology and Chemical Engineering Department 21: 5-8, (2010).

Noble, R. D., et Stern, S. A. "Membrane separations technology principales and applications." Livre, Membrane Science and Technology Series 2, (ELSEVIER): 283-300, (1999).

Palma, M. S. A., Paiva, J. L., Zilli, M, et Converti, A. "Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction." Chemical Engineering and Processing **46**(8): 764-768, (2007).

Pan, G, et Kurumada, K-I. "Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution." Chemical Engineering Journal **138**(1-3): 194-199, (2008).

Perrich, J. R. "Activated carbon adsorption for wastewater treatment." Livre, Boca Raton-Florida, (CRC press), (1981).

Perrin, R, et Scharff, J-P. "Chimie industrielle 1." Livre, Paris, (Masson): 142-526, (1993).

Poppe, W., Halwachs, W, et Schuegerl, K. "Imobilization of UDP-glucuronyltransferase in liquid membrane emulsions and its use for the extraction of phenolic toxins." Chemical Engineering Technology **56** (1): 70-71, (1984).

Prasad, R, et Sirkar, K. K. "Solvent extraction with microporous hydrophilic and composite membranes." AIChE. Journal **33**: 1057-1066, (1987).

Purkait, M. K., DasGupta, S, et De, S. "Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant." Separation and Purification Technology **37**(1): 81-92, (2004 a).

Purkait, M. K., DasGupta, S, et De, S. "Resistance in series model for micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye." Journal of Colloid and Interface Science **270**(2): 496-506, (2004 b).

Reis, M. T. A., de Freitas, O. M. F., Ismael, M. R. C, et Carvalho, J. M. R. "Recovery of phenol from aqueous solutions using liquid membranes with Cyanex 923." Journal of Membrane Science **305**(1-2): 313-324, (2007).

Rengaraj, S., Moon S-H., Sivabalan, R., Arabindoo, B, et Murugesan, V. "Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat." Journal of Hazardous Materials **89**(2-3): 185-196, (2002).

Robert, D, et Malato, S. "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification." The Science of The Total Environment **291**(1-3): 85-97, (2002).

Rubalcaba, A., Suarez-Ojeda, M. E., Carrera, J., Font, J., Stüber, F., Bengoa, C., Fortuny, A, et Fabregat, A. "Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation." Catalysis Today **124**(3-4): 191-197, (2007).

Sagehashi, M., Nomura, T., Shishido, H, et Sakoda, A. "Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass - superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution." Bioresource Technology **98**(10): 2018-2026, (2007).

Schlosser, S, et Kossaczký, E. "Comparison of pertraction through liquid membranes and double liquid-liquid extraction." Journal of Membrane Science **6**: 83-105, (1980).

Schlosser, S., Rothová, I, et Frianovà, H. "Hollow-fibre pertractor with bulk liquid membrane." Journal of Membrane Science **80**(1): 99-106, (1993).

SPDD. "Legifrance.gouv.fr." Service Public de la Diffusion du Droit, Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 modifié (Annexe III).

SFC. "Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux." Société Française de Chimie, 8e Edition, (2009).

Shah, N. D, et Owens, T. C. "Separation of benzene and hexane with liquid membrane technique." Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development **11**(1): 58-63, (1972).

Shen, S., Chang, Z, et Liu, H. "Three-liquid-phase extraction systems for separation of phenol and p-nitrophenol from wastewater." Separation and Purification Technology **49**(3): 217-222, (2006).

Shen, S. F., Smith, K. H., Cook, S., Kentish, S. E., Perera, J. M., Bowser, T, et Stevens,G. W. "Phenol recovery with tributyl phosphate in a hollow fiber membrane contactor: Experimental and model analysis." Separation and Purification Technology **69**(1): 48-56, (2009).

Shu, H-T., Li, D., Scala, A, et Ma, Y. H. "Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials." Separation and Purification Technology **11**(1): 27-36, (1997).

Silva, A. M. T., Nouli, E., Xekoukoulotakis, N. P, et Mantzavinos, D. "Effect of key operating parameters on phenols degradation during $H_2O_2$-assisted $TiO_2$ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters." Applied Catalysis B: Environmental **73**(1-2): 11-22, (2007).

Sirianuntapiboon, S, et Yommee, S. "Application of a new type of moving bio-film in aerobic sequencing batch reactor (aerobic-SBR)." Journal of Environmental Management **78**(2): 149-156, (2006).

Sychev, M., Prihod'ko, R., Stepanenko, A., Rozwadowski, M., (San) de Beer, V. H. J, et Van Santen, R. A. "Characterisation of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density: II. Adsorption of benzene and water." Microporous and Mesoporous Materials **47**(2-3): 311-321, (2001).

Sherwood, T. K., Pikford, R. L, et Wilke, C. R. "Mass transfer." New-York (1975).

Tansakul, C. "Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse." Thèse, Université de Toulouse, (2009).

Tay, J-H., Tay, S., Liu, Y., Show, K. Y, et Ivanov, V. "Biogranulation technologies for wastewater treatment." Livre, 1er edition, UK, (ELSEVIER): 180-208, (2006).

Teixeira Da Silva de la Salles K. "Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques." Thèse, Mester em Engenharia Quimca (UFRN-Brésil), (2004).

Terry, R. E., Li, N. N, et Ho, W. S. "Extraction of phenolic compounds and organic acids by liquid membranes." Journal of Membrane Science **10**(2-3): 305-323, (1982).

Tombàcz, E., Szekeres, M., Baranyi, L, et Michéli, E. "Surface modification of clay minerals by organic polyions." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **141**(3): 379-384, (1998).

Treybal, R. E. "Mass-transfer operations." livre, 3ème édition, New York: Mc Graw Hill, (1988).

Trivunac, K., Stevanovic, S, et Mitrovic, M. "Pertraction of phenol in hollow-fiber membrane contactors." Desalination **162**: 93-101, (2004).

Tziotzios, G., Economou, C. N., Lyberatos, G, et Vayenas, D. V. "Effect of the specific surface area and operating mode on biological phenol removal using packed bed reactors." Desalination **211**(1-3): 128-137, (2007).

USNLM. United States National Library of Medicine, RN: 57-11-4.

Uygur, A, et Kargi, F. "Phenol inhibition of biological nutrient removal in a four-step sequencing batch reactor." Process Biochemistry **39**(12): 2123-2128, (2004).

Vasu, A. E. "Removal of Phenol and o-Cresol by Adsorption onto Activated Carbon." E-Journal of Chemistry **05**: 224-232, (2008).

Venkateswaran, P, et Palanivelu, K. "Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane." Journal of Hazardous Materials **131**(1-3): 146-152, (2006).

Venkatachalam, N., Palanichamy, M., et Murugesan, V. "Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano $TiO_2$: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **273**(1-2): 177-185, (2007).

Villermaux, J. "Génie de la réaction chimique." tec & doc Lavoisier, (1993).

Wan, Y. H., Wang, X. D, et Zhang, X. J. "Treatment of high concentration phenolic waste water by liquid membrane with N503 as mobile carrier." Journal of Membrane Science **135**(2): 263-270, (1997).

Whitman, W. G. "The two-film theory of gas absorption." Chem. Met. Eng (29): 146-148, (1923).

Wilke, C. R. et Chang, P. "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions." AIChE. Journal **1**: 264-270, (1955).

Witek, A., Koltuniewicz, A., Kurczewski, B., Radziejowska, M, et Hatalski, M. "Simultaneous removal of phenols and $Cr^{3+}$ using micellar-enhanced ultrafiltration process." Desalination **191**(1-3): 111-116, (2006).

Wodzki, R., Nowaczyk, J, et Kujawski, M. "Separation of propionic and acetic acid by pertraction in a multimembrane hybrid system." Separation and Purification Technology **21**: 39-54, (2000).

Woolard, C. R et Irvine, R. L. "Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor." Water Research **29**: 1159-1168, (1995).

Wu, P. X., Liao, Z. W., Zhang, H. F, et Guo, J. G. "Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water." Environment International **26**(5-6): 401-407, (2001).

Xiujuan, Z., Jianghong, L., Qiongjia, F., Qingtang, L., Xingtai, Z, in: Li, N. N et Strathmann (Eds.), H. "Separation technology." United Engineering Trustees, Inc: 190, (1988).

Yapar, S., özbudak, V., Dias, A, et Lopes, A. "Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite." Journal of Hazardous Materials **121**(1-3): 135-139, (2005).

Yang, C., Qian, Yu., Zhang, L et Feng, J. "Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater." Chemical Engineering Journal **117**: 179-185, (2006).

Yilmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersoz, M, et Yimaz, M. "Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaoctylamide derivative." Separation and Purification Technology **59**(1): 1-8, (2008).

Yurlova, L., Kryvoruchko, A, et Kornilovich, B. "Removal of Ni(I1) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration." Desalination **144**: 255-260, (2002).

Zainudin, N. F., Abdullah, A. Z, et Mohamed, A. R. "Characteristics of supported nano-$TiO_2$/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol." Journal of Hazardous Materials **174**(1-3): 299-306, (2010).

Zeng, G-M., Xu, K., Huang, J-H., Li, X., Fang, Y-Y, et Qu, Y-H. "Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane." Journal of Membrane Science **310**(1-2): 149-160, (2008).

Zha, F. F., Fane, A. G, et Fell, C. J. D. "Instability mechanisms of supported liquid membranes in phenol transport process." Journal of Membrane Science **107**(1-2): 59-74, (1995).

Zheng, H., Wang, B., Wu, Y, et Ren, Q. "Instability mechanisms of supported liquid membrane for phenol transport." Chinese Journal of Chemical Engineering **17**(5): 750-755, (2009).

Zigova, J., Sturdık, E., Vandak, D, et Schlosser, S. "Butyric acid production by Clostridium butyricum with integrated extraction and pertraction." Process Biochemistry **34**: 835-843, (1999).

# LES ANNEXES

# ANNEXE 1

## LA SIGNIFICATION DES PHRASES RISQUE *R* ET DES PHRASES DE SECURITE *S*

1. Les phrases de risques précisent d'avantage les risques liés au produit

R 10 : Inflammable.

R 11 : Facilement inflammable.

R 19 : Peut former des peroxydes explosifs.

R 34 : Provoque des brûlures.

R 35 : Provoque de graves brûlures.

R 36/37/38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

R 60 : Peut altérer la fertilité.

R 61 : Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.

R 65 : Peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.

R 66 : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

67 : L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.

2. Les phrases de sécurité sont des précautions à prendre lors de la manipulation des produits

S 2 : Conserver hors de la portée des enfants.

S 9 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.

S 16 : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle - Ne pas fumer.

S 23 : Ne pas respirer les gaz/fumées/vapeurs/aérosols.

S 24 : Eviter le contact avec la peau.

S 26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S 29 : Ne pas jeter les résidus à l'égout.

S 33 : Eviter l'accumulation de charge électrostatique.

S 36 : Porter un vêtement de protection approprié.

S 37 : Porter des gants appropriés.

S 38 : En cas de ventilation insuffisante porter un appareil respiratoire approprié.

S 39 : Porter un appareil de protection des yeux/du visage approprié.

S 45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

S 53 : Eviter l'exposition et se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.

S 62 : En cas d'ingestion, ne pas faire vomir: consulter un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

S 265/184/9 : Etiquetage CE.

# ANNEXE 2

## PREPARATION DES SOLUTIONS DE pH DONNES

Afin d'avoir une valeur stable du pH, nous avons décidé de travailler avec des solutions de pH tampon.

Cinq solutions tampon sont utilisées, ce sont des solutions de pH 2, pH 7, pH 10, pH 12 et pH 13. Une solution de pH 13 non tamponnée est utilisée. Elles sont toutes obtenues à 25°C comme indiqué dans le handbook of chemistry and physics, (Handbook of chemistry & physics, 2003-2004) en mélangeant deux constituants.

Le chlorure de potassium, le di-sodium hydrogènophosphate, le di-sodium hydrogènophosphate proviennent de la société VWR. Ils ont tous un degré de pureté de 99%. Le Borate de sodium, à 95% de pureté, provient de la société VWR. Quand à l'hydroxyde de sodium, il est disponible à 97,5% et est fourni par la société Carlo Erba. L'Acide chlorhydrique à 37% provient de la société VWR.

Chaque solution est préparée avec de l'eau déminéralisée. Le tableau A2.1 rappelle les modes de préparation de 100 mL de solutions tampon. Si nécessaire, la fiole est complétée avec de l'eau déminéralisée.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| pH 2 tampon | Chlorure de potassium (KCl) | | Acide chlorhydrique (HCl) | |
| | Produit non contrôlé | | R 34, 37<br>S 26, 36, 45 | |
| | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL |
| | 0,2 | 25 | 0,2 | 6,50 |
| pH 7 tampon | Di-hydrogènophosphate de potassium ($KH_2PO_4$) | | Hydroxyde de sodium (NaOH) | |
| | R Non réglementé.<br>S Non réglementé. | | R 35<br>S 26, 37-39, 45 | |
| | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL |
| | 0,1 | 50 | 0,1 | 29,1 |
| pH 10 tampon | Borate de sodium ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) | | Hydroxyde de sodium (NaOH) | |
| | R 60, 61<br>S 45, 53 | | R 35<br>S 26, 37-39, 45 | |
| | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL |
| | 0,025 | 50 | 0,1 | 18,3 |
| pH 12 tampon | Di-sodium hydrogènophosphate ($Na_2HPO_4$) | | Hydroxyde de sodium (NaOH) | |
| | R Non réglementé.<br>S Non réglementé. | | R 35<br>S 26, 37-39, 45 | |
| | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL |
| | 0,05 | 50 | 0,1 | 26,9 |
| pH 13 tampon | Chlorure de potassium (KCl) | | Hydroxyde de sodium (NaOH) | |
| | Produit non contrôlé | | R 35<br>S 26, 37-39, 45 | |
| | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL |
| | 0,2 | 25 | 0,2 | 66 |
| pH 13 non tamponnée | Hydroxyde de sodium (NaOH) | | | |
| | R 35<br>S 26, 37-39, 45 | | | |
| | Concentration $mol.L^{-1}$ | Volume prélevé mL | | |
| | 0,1 | 100 | | |

*Tableau A2.1. mode de préparation de100 mL de solution de pH donné.*

# ANNEXE 3

## METHODES D'ANALYSE DU PHENOL

Nous allons décrire les deux techniques d'analyses complémentaires, utilisées : la spectrophotométrie d'absorption et la méthode de Folin-Ciocalteu.

Pour ces deux méthodes, une mesure d'absorbance est nécessaire. Elle est réalisée avec un spectromètre UV-vis Heλios α, commercialisé par la société Thermo Spectronic. Il est muni d'un double faisceau. Des cuves en quartz sont utilisées. Elles ont un pas optique égal à 1 cm et permettent l'analyse d'un échantillon de 2 mL.

Pour réaliser l'étalonnage, nous préparons des solutions, dont le pH est 2, 7, 10, 12 ou 13 et dont la concentration de phénol est 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 240 ou 300 $mg.L^{-1}$

### 1. LA MESURE DE L'ABSORBANCE A UNE LONGUEUR D'ONDE DONNEE

#### 1.1. Les généralités

L'analyse spectrophotométrie est basée sur l'absorption de la lumière par la solution. La longueur d'onde de la lumière qui absorbe un composé est caractéristique de sa structure chimique. L'absorbance du composé i à une longueur d'onde λ obéit à la loi de Beer-Lambert, selon :

$$A(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda)\, C_i\, l$$

où $\varepsilon_i(\lambda)$ est le coefficient d'extinction de l'espèce i à la longueur d'onde λ

$C_i$ est la concentration de l'espèce i

l est le pas optique

Cette mesure est réalisée grâce à un spectrophotomètre. Un étalonnage au préalable permet d'accéder ensuite à la détermination de concentrations.

#### 1.2. Le choix de la longueur d'onde d'analyse

Afin de choisir la longueur d'onde permettant l'analyse de solutions phénolées, l'absorbance d'une solution de phénol, des concentrations 40, 60, 80 et 100 $mg.L^{-1}$ et ayant un pH égal à 7 est déterminée pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 320 nm. Le spectre obtenu est représenté sur la figure A3.1.

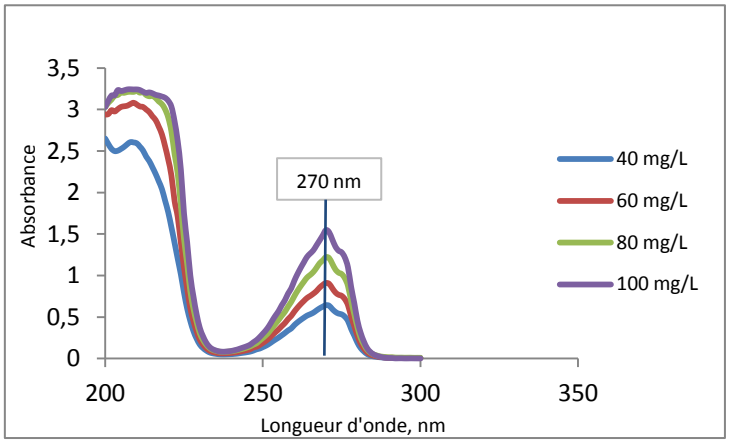



*Figure A3.1 : Spectre d'absorption d'une solution de phénol de 200 à 320 nm à pH 7.*

Le spectre présente plusieurs extrema et l'analyse est envisagée d'être faite soit à 210 nm, 218 nm, 240 nm ou 270 nm. Afin de choisir une longueur d'onde parmi ces quatre valeurs, un suivi d'absorbance est réalisé, en fonction de la concentration de phénol et du pH de la solution.

Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance d'une solution de concentration donnée est déterminée. L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration de phénol et du pH est représentée sur les figures A3.2 à A3.5. Nous constatons que seul le graphe établi à 270 nm présente une absorbance inférieure à deux et conduit à l'obtention d'une droite. Nous choisissons donc de faire l'analyse à 270 nm, car il y a une proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de phénol. L'analyse aux autres longueurs d'onde nécessiterait une dilution ou l'utilisation d'un échantillon plus petit.

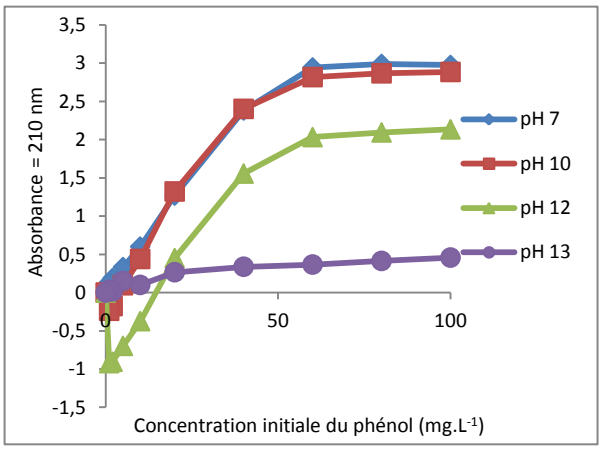



*Figure A3.2 : Evolution de l'absorbance à 210 nm en fonction du pH et de la concentration de phénol.*

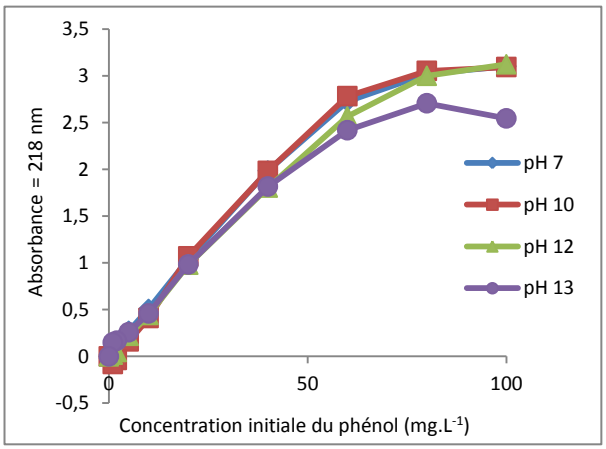



*Figure A3.3 : Evolution de l'absorbance à 218 nm en fonction du pH et de la concentration de phénol.*

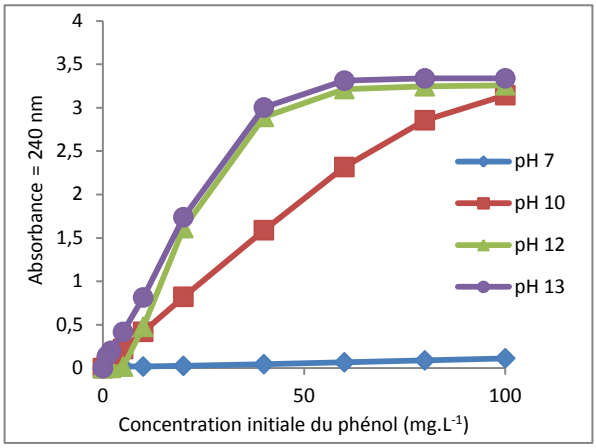



*Figure A3.4 : Evolution de l'absorbance à 240 nm en fonction du pH et de la concentration de phénol.*

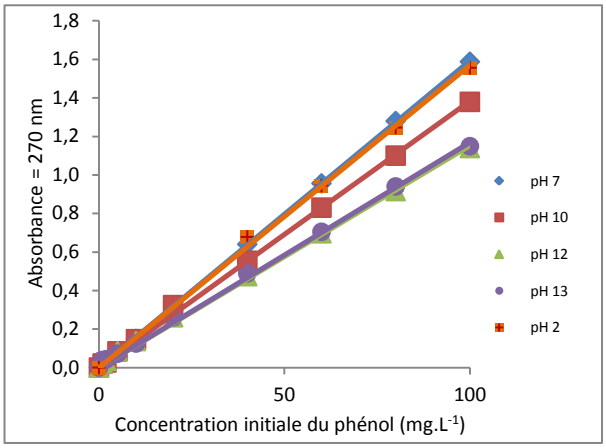



*Figure A3.5 : Evolution de l'absorbance à 270 nm en fonction du pH et de la concentration de phénol.*

1.3. La détermination des coefficients d'extinction à 270 nm

Les résultats reportés à la figure A3.5 permettent d'accéder aux coefficients d'extinction. Ils sont mentionnés dans le tableau A3.1.

| pH 2 | pH 7 | pH 10 | pH 12 | pH 13 |
|---|---|---|---|---|
| 0,016 | 0,016 | 0,014 | 0,012 | 0,012 |

*Tableau A3.1. Coefficients d'extinction à 270 nm (cm.L.mg$^{-1}$).*

Le coefficient d'extinction varie avec le pH, car l'espèce qui absorbe est soit la molécule phénol, soit l'ion phénolate.

Afin de confirmer les résultats, d'autres mesures d'absorbance à 270 nm sont effectuées. Nous avons pu estimer une erreur qui est inférieure à 2%.

1.4. La conclusion de cette méthode

L'étalonnage est complété en ajoutant les mesures d'absorbance pour des solutions de concentrations 240 et 300 mg.L$^{-1}$ et pour les pH 2 et 13. Les nouveaux points sont représentés aux figures A3.6 et A3.7.

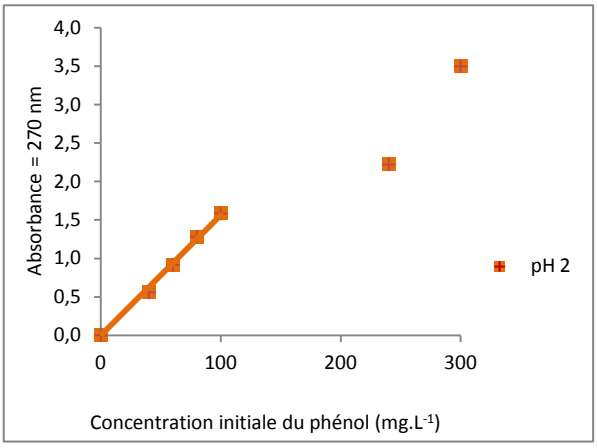



*Figure A3.6 : Evolution de l'absorbance à 270 nm en fonction de la concentration de phénol à pH 2.*

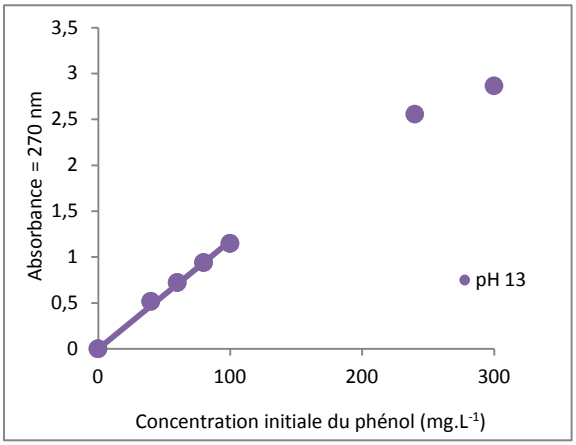



*Figure A3.7 : Evolution de l'absorbance à 270 nm en fonction de la concentration de phénol à pH 13.*

Nous constatons que pour de fortes concentrations de phénol, l'absorbance est supérieure à deux et la loi de Beer-Lambert ne s'applique plus. Ainsi cette méthode, qui est certes rapide permet l'analyse de solutions dont la concentration de phénol est inférieure à 100 $mg.L^{-1}$.

Les méthodes colorimétriques ont la particularité de générer de faibles coefficients d'extinction. C'est pourquoi, nous allons développer une telle méthode, afin de pouvoir analyser des concentrations de phénol supérieures à 100 $mg.L^{-1}$.

## 2. LA METHODE DE FOLIN-CIOCALTEU

### 2.1. Généralités sur la méthode

La méthode de Folin-Ciocalteu permet de doser le phénol. Plusieurs substances affectent la mesure. Ce sont le dioxyde de soufre, l'acide ascorbique, le sucre, des amines aromatiques, des acides organiques, (Dobre et al., 1999).

Singleton et Ross mettent au point dès 1965 le réactif de Folin-Ciocalteu (Giner-Chavez, 1996).

Le réactif de Folin-Ciocalteu est un acide de couleur jaune, constitue de poly-hétérocycles acides contenant l'acide phosphotungstique $H_3PM_{12}0_{40}$ et l'acide phosphomolybdique $H_3PW_{12}0_{40}$ . Les polyhétérocycles sont réduits lors de l'oxydation des phénols pour former un complexe molybdène($Mo_80_{23}$)-tungstène ($W_80_{23}$). Ce complexe est stable aux pH 7, 12 et 13. La coloration bleue obtenue absorbe fortement à une longueur à 765 nm. A pH 2, le complexe est vert et possède une absorbance maximale à 785 nm.

2.2. Description de la méthode

Elle nécessite de prendre 100 µL de chaque échantillon à l'aide d'une micropipette. Ce volume est introduit dans une cuve en plastique, contenant 1,5 mL de solvant (ayant le même pH que l'échantillon prélevé). 100 µL de réactif de Folin-Ciocalteu sont ajoutés au mélange précédent. La cuve est homogénéisée, en évitant l'apparition de mousses. Après trois minutes, 300 µL de carbonate de sodium, de concentration 200 g par 800 mL d'eau sont introduits. Après homogénéisation, la cuve est placée à l'obscurité à température ambiante, pendant deux heures. L'échantillon est alors analysé par une mesure de l'absorbance à 765 et 785 nm.

2.3. Les résultats de l'étalonnage

Nous utilisons des concentrations de phénol comprises entre 10 et 300 $mg.L^{-1}$ et les pH 2, 7, 12 et 13.

Les résultats sont reportés aux figures A3.8 à A3.10.

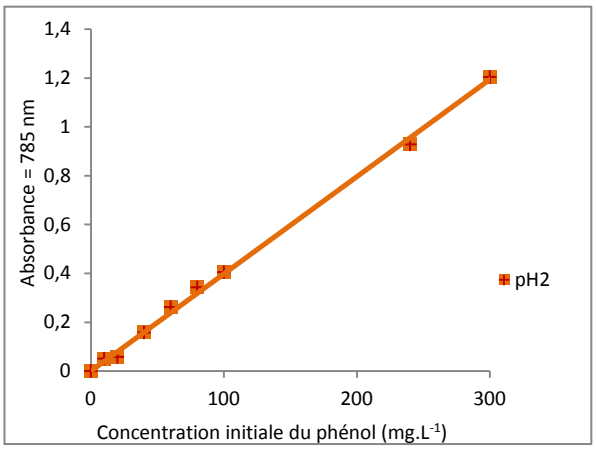



*Figure A3.8 : Influence de la concentration du phénol à pH 2 sur l'absorbance à 785 nm.*

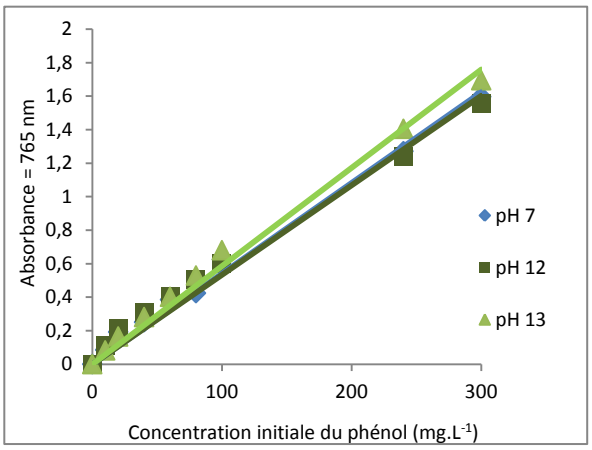



*Figure A3.9 : Influence de la concentration du phénol et du pH sur l'absorbance à 765 nm.*

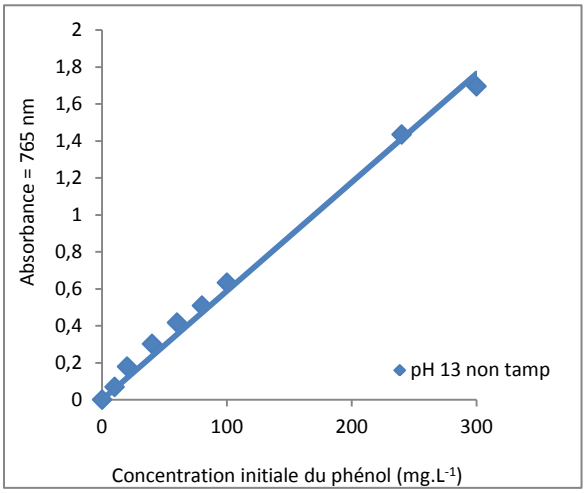



*Figure A3.10 : Influence de la concentration du phénol à pH 13 non tamponné sur l'absorbance à 765 nm.*

Les résultats reportés aux figures A3.8 à A3.10 permettent d'accéder aux coefficients d'extinction. Ils sont mentionnés dans le tableau A3.2.

| pH | pH 2 | pH 7 | pH 12 | pH 13 | pH 13 non tamponné |
|---|---|---|---|---|---|
| λ(nm) | 785 | 765 | 765 | 765 | 765 |
| ε | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,006 | 0,006 |

*Tableau A3.2. Coefficients d'extinction du complexe (cm.L.mg$^{-1}$).*

2.4. La conclusion de cette méthode

Ainsi, des concentrations de phénol jusqu'à 300 mg.L$^{-1}$ peuvent être analysées par la méthode de Folin-Ciocalteu.

# ANNEXE 4

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous indiquons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des équilibres, dans les tableaux suivants.

| $C_0$ phénol $mg.L^{-1}$ | Coefficient de partage : m | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Kérosène | 1-Octanol | Ether diisoprpylique | Tournesol | Colza1 |
| 100 | 1,159 | 1,469 | 1,303 | 1,524 | 1,398 |
| 80 | 1,082 | 1,202 | 1,290 | 1,488 | 1,265 |
| 60 | 0,770 | 1,000 | 1,724 | 1,400 | 1,200 |
| 40 | 0,837 | 1,000 | 1,385 | 1,249 | 1,290 |

*Tableau A4.1. Coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol et de la phase organique (le pH de la phase d'alimentation est maintenu à 7).*

| $C_0$ phénol $mg.L^{-1}$ | Coefficient de partage : m | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Kérosène | 1-Octanol | Ether diisoprpylique | Tournesol | Colza1 |
| 100 | 0,368 | 0,259 | 0,160 | 0,357 | 0,058 |
| 80 | 0,579 | 0,151 | 0,148 | 0,968 | 0,189 |
| 60 | 0,406 | 0,046 | 0,142 | 1,104 | 0,113 |
| 40 | 0,619 | 0,077 | 0,078 | 1,364 | 0,188 |

*Tableau A4.2. Coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol et de la phase organique (le pH de la phase réceptrice est maintenu à 13).*

| $C_0$ phénol $mg.L^{-1}$ | Coefficient de partage : m | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | pH 2 | pH 7 | pH 10 | pH 12 | pH 13 |
| 100 | 1,763 | 1,398 | 0,145 | 0,105 | 0,058 |

*Tableau A4.3. Coefficient de partage m en fonction du pH.*

| $C_0$ phénol mg.L$^{-1}$ | Coefficient de partage : m | | |
|---|---|---|---|
| | T °C | pH 2 | pH 13 |
| 100 | 23 | 1,537 | 0,266 |
| 100 | 30 | 3,967 | 0,107 |

*Tableau A4.4. Coefficient de partage du phénol à différentes températures.*

| $C_0$ phénol mg.L$^{-1}$ | Coefficient de partage : m |
|---|---|
| | Colza2 |
| 100 | 1,899 |
| 80 | 1,602 |
| 60 | 1,051 |
| 40 | 0,905 |

*Tableau A4.5. Coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol (le pH de la phase d'alimentation est maintenu à 2).*

| $C_0$ phénol mg.L$^{-1}$ | Coefficient de partage : m |
|---|---|
| | Colza2 |
| 100 | 0,095 |
| 80 | 0,071 |
| 60 | 0,101 |
| 40 | 0,304 |

*Tableau A4.6. Coefficient de partage en fonction de la concentration initiale du phénol (le pH de la phase réceptrice est maintenu à 13 non tamponnée).*

# ANNEXE 5

## GENERALITES SUR L'HUILE DE COLZA

L'huile de colza est obtenue par trituration de graines de colza. C'est une huile relativement odorante de couleur jaune. Dès le 19ème siècle, elle est utilisée pour ces propriétés lubrifiantes dans les moteurs à vapeur. A cette époque, elle était peu employée dans l'alimentation animale ou humaine, en raison son goût amer, dû à des taux élevés de glucosinolates. Depuis ces dérivés ont été réduits afin d'obtenir une huile consommable (Huang et al., 1995). Ainsi le colza est cultivé à présent pour la production d'aliments pour le bétail, pour la production d'huile végétale destinée à de la consommation humaine et pour la production de bioester. Les principaux producteurs sont l'Union Européenne, le Canada, les États-Unis, l'Australie, la Chine et l'Inde. La production mondiale est en pleine croissance. 36 millions de tonnes de colza ont été produits durant la saison 2003-2004 et 46 millions de tonnes l'ont été en 2004-2005. En Europe, le colza est cultivé afin de limiter l'importation d'organismes génétiquement modifiés.

C'est une huile qui contient 58% d'acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$, 22% acide linoléique $C_{18}H_{32}O_2$, 9% acide α-linolénique $C_{18}H_{30}O_2$, 6% acide palmitique $C_{16}H_{32}O_2$, 3% acide gadoléique $C_{20}H_{38}O_2$ et 2% acide stéarique $C_{18}H_{36}O_2$. L'huile de colza est considérée comme une bonne huile pour le cœur car elle permet de réduire le taux de cholestérol.

L'huile de colza est aussi utilisée dans la production de bioester servant à alimenter les véhicules à moteur. Le bioester peut être utilisé à l'état pur dans les nouveaux moteurs sans endommager ce dernier. Il est aussi combiné avec le diesel fossile dans des proportions variant de 2% à 20%.

Cette production de bioester soulève : deux problèmes. Elle conduit d'un part à venir en concurrence avec l'alimentation humaine, le colza destiné à la fabrication de bioester ne peut plus servir à nourrir la population. D'autre part le colza est produit avec des engrais riches en azote, générant ainsi du protoxyde d'azote. Il a été estimé que de 3 à 5% de l'azote apporté sous forme d'engrais est couvert en protoxyde d'azote, qui est un gaz à effet de serre. Le

"potentiel de réchauffement global" du $N_2O$ est de 310 équivalents $CO_2$, ce qui signifie que son action sur l'effet de serre est 310 fois supérieure à celle du dioxyde de carbone (IPCC, 2007).

# ANNEXE 6

## REGENERATION DE L'HUILE DE COLZA

Afin de limiter les rejets en fin de manipulation, il est envisagé de régénérer l'huile de colza, afin de la réutiliser dans une autre expérience. De plus des essais au cours desquels, nous avons mélangé de l'huile de colza avec une phase aqueuse, nous ont confortés dans ce choix.

Deux modes de lavage de l'huile sont testés et comparés, en utilisant la première l'huile de colza.

1. ESSAIS PRELIMINAIRES

L'huile de colza provient de la grande distribution. Dans une ampoule à décanter, 50 mL d'huile de colza sont mis en contact avec 50 mL de phase aqueuse ayant un pH tampon 7, 10 ou 13. Les deux phases sont mélangées. 24 heures après, les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie d'absorption à 270 nm. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde, à laquelle s'effectue l'analyse des solutions phénolées. Les résultats sont reportés dans le tableau A6.1.

| pH | Absorbance 270 nm |
|---|---|
| 7 | 0,319 |
| 10 | 0,502 |
| 13 | 0,923 |

*Tableau A6.1. Valeurs de l'absorbance à 270 nm, pour chaque phase aqueuse.*

Par ailleurs, l'absorbance de chaque solution tampon est mesurée et elle est nulle.

Ces résultats montrent qu'une solution aqueuse, initialement non absorbante, après un contact avec de l'huile de colza absorbe à 270 nm.

Afin de palier à ce problème et de régénérer l'huile de colza, deux modes de lavage de l'huile sont utilisés et comparés.

## 2. MODES DE LAVAGE DE L'HUILE

L'objectif est d'utiliser le même mode opératoire avec l'huile commerciale et avec l'huile provenant d'expériences et ayant été au contact avec des solutions phénolées. Comme le phénol réagit de manière instantanée et réversible avec l'ion hydroxyde, présent dans la phase aqueuse, il est donc envisagé de mettre en contact de l'huile de colza avec une solution aqueuse basique de pH 13, pendant 24 heures. L'huile est alors récupérée. Elle est à nouveau mélangée à une solution aqueuse de pH 7 pendant 24 heures, afin d'éliminer les éventuelles traces de soude restantes dans l'huile. Cette dernière opération est renouvelée deux fois.

Deux modes opératoires sont considérés. Ils diffèrent par le volume des phases utilisé. Chaque mode est décrit dans le tableau A6.2. Le lavage est réalisé dans des ampoules à décanter.

| | Volume d'huile | volume de phase aqueuse pH 13 | volume de phase aqueuse pH 7 | durée du contact | nombre de lavage |
|---|---|---|---|---|---|
| Mode I | 1L | 0,5L | - | 24h | 1 |
| | 1L | - | 1L | 24h | 2 |
| Mode II | 0,5L | 1L | - | 24h | 1 |
| | 0,5L | - | 0,5L | 24h | 2 |

*Tableau A6.2. Conditions opératoires utilisées pour le lavage de l'huile.*

## 3. COMPARAISON DE CES DEUX MODES DE LAVAGE

Afin de pouvoir privilégier un mode de lavage, une étude d'équilibre est réalisée entre une solution ayant un pH 7 et contenant du phénol à des concentrations comprises entre 40 et 100 $mg.L^{-1}$ et l'huile de colza lavée avec un des deux modes. A chaque fois, des volumes identiques de phase aqueuse et de phase organique sont placés dans une ampoule à décanter et laissés ensuite au repos. Après 24 heures, les phases sont séparées. La phase aqueuse est analysée et le pourcentage de phénol extrait par la phase organique est estimé. La phase organique recueillie est à nouveau mise en contact avec une phase aqueuse de pH 13 pendant

24 heures. A l'issue les deux phases sont séparées, la phase aqueuse est analysée et le pourcentage de phénol extrait par la phase aqueuse est calculé.

Le tableau A6.3 indique les résultats obtenus.

| Concentration initial du phénol $mg.L^{-1}$ | Mode I | | Mode II | |
|---|---|---|---|---|
| | $1^{er}$ équilibre | $2^{ème}$ équilibre | $1^{er}$ équilibre | $2^{ème}$ équilibre |
| | phénol extrait dans la phase organique | phénol extrait dans la phase aqueuse | phénol extrait dans la phase organique | phénol extrait dans la phase aqueuse |
| 100 | 32% | 15% | 58% | 45% |
| 80 | 30% | 14% | 56% | 47% |
| 60 | 34% | 10% | 55% | 49% |
| 40 | 31% | 10% | 56% | 47% |

*A6.3. Comparaison des deux modes de lavage.*

Ces mêmes expériences sont réalisées avec de l'huile non lavée. Des résultats aberrants sont obtenus.

Nous pouvons constater que le deuxième mode de lavage conduit à une fraction de phénol extraite dans la phase aqueuse, lors du deuxième équilibre plus importante. Nous décidons alors de choisir ce mode de lavage pour l'ensemble des expériences.

Cette étude est complétée. Pour le deuxième mode de lavage, et pour la concentration initiale de phénol égale à 100 $mg.L^{-1}$, la phase organique récupérée à l'issue du deuxième équilibre, est à nouveau lavée par le deuxième mode. La même étude d'équilibre est réalisée et nous retrouvons les fractions extraites indiquées dans le tableau A6.3 avec un écart maximum de 5%.

## 4. LAVAGE COMPLEMENTAIRE

Pour ne pas avoir de problème avec la deuxième huile de colza, nous avons modifié le lavage de cette huile.

Nous suivons le même mode de lavage d'huile précédemment en augmentant le nombre de lavage de l'huile avec la soude. Le lavage est effectué trois fois. Le mode est décrit dans le tableau A6.4.

| | Volume d'huile | volume de phase aqueuse pH 13 non tamponnée | volume de phase aqueuse pH 7 | durée du contact | nombre de lavage |
|---|---|---|---|---|---|
| Mode de lavage | 0,5L | 1L | - | 24h | 3 |
| | 0,5L | - | 0,5L | 24h | 2 |

*Tableau A6.4. Conditions opératoires utilisées pour le lavage de l'huile.*

Afin de valider ce mode de lavage une étude d'équilibre est réalisée entre une solution ayant un pH 2 et contenant du phénol à des concentrations comprises entre 40 et 100 $mg.L^{-1}$ et l'huile de colza2 lavée, comme indiqué et la phase aqueuse de pH 13 non tamponnée. Nous suivons le mode opératoire énoncé au dessus.

Le tableau A6.5 indique les résultats obtenus.

| Concentration initial du phénol $mg.L^{-1}$ | Mode de lavage | |
|---|---|---|
| | $1^{er}$ équilibre | $2^{ème}$ équilibre |
| | phénol extrait dans la phase organique | phénol extrait dans la phase aqueuse |
| 100 | 66% | 56% |
| 80 | 62% | 54% |
| 60 | 51% | 33% |
| 40 | 48% | 28% |

*A6.5. Le modes de lavage complémentaire.*

Nous remarquons que ce lavage conduit à une fraction de phénol extraite dans la phase aqueuse, lors du deuxième équilibre plus importante.

# ANNEXE 7

## ESTIMATION DE LA SURFACE DE TRANSFERT : S

Afin de pouvoir modéliser les phénomènes observés dans le contacteur, il est nécessaire d'estimer la surface de transfert.

Dans chaque compartiment du contacteur, la surface de transfert est la partie du disque où s'effectue le transfert du phénol dans la membrane. Le phénol se fixe sur le disque hydrophile, passe ensuite dans la phase organique et est libéré dans la phase aqueuse réceptrice. La surface de contact entre les phases dépend du volume de phase membranaire utilisé.

Elle correspond à la zone hachurée de la figure A7.1.

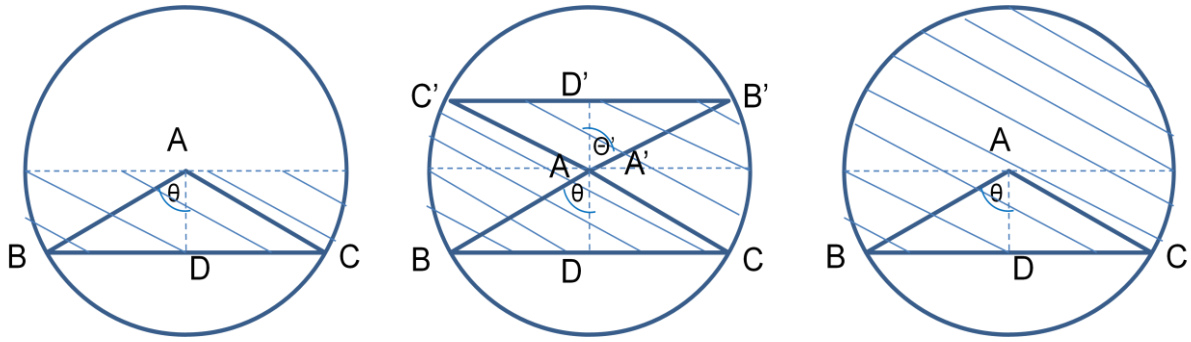



*Figure A7.1.a: $V_{org}$ 350 mL* *Figure A7.1.b: $V_{org}$ 700 mL* *Figure A7.1.c: $V_{org}$ 1300 mL*

*Figure A7.1. Représentation du disque et de la surface de transfert (partie hachurée) en fonction du volume de phase organique.*

Le contacteur possède un disque de rayon, noté R et dispose d'un axe de rayon r.

La surface de transfert S est la surface du disque à laquelle la phase liquide et l'aire du segment circulaire CB est soustraite. La phase liquide et l'aire de segment circulaire CB est égale à la différence entre la phase liquide et l'aire des secteurs circulaires CAB, notée $s_1$ et la

phase organique d'un volume 350 mL de triangle ABC, notée $s_2$. Ainsi, par face de disque la surface S' s'écrit :

$$S' = (\pi R^2 - \pi r^2) - (s_1 - s_2) = (\pi R^2 - \pi r^2) - s_1 + s_2$$

$s_1$ est la phase liquide et l'aire du secteur circulaire et se détermine avec la relation suivante:

$$s_1 = \int_0^R 2R\theta \ dR = R^2 \arccos\left(\frac{AD}{R}\right)$$

$$\text{avec } \theta = \arccos\left(\frac{AD}{R}\right)$$

$s_2$ est l'aire des triangles ABC, et se calcule selon :

$$s_2 = AD*BD = AD*\sqrt{R^2 - (AD)^2}$$

Chaque disque tournant possède deux faces, la surface de transfert pour un disque est égale à:

Au cours des expériences réalisées dans le contacteur, trios volumes différents de phase organique sont utilisés. Les surfaces de transfert correspondantes sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

| $V_{org}$ mL | $V_{total}$ de liquide mL | $S_{disque}$ $cm^2$ |
|---|---|---|
| 350 | 700 | 114 |
| 700 | 1050 | 220 |
| 1300 | 1650 | 338 |

*Tableau A7.1. Surface d'échange dans le contacteur (AD=3.6cm et A'D'=3.3cm).*