



HAL
open science

Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs

Houaria Benkhedja

► **To cite this version:**

Houaria Benkhedja. Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0032 . tel-04233201

HAL Id: tel-04233201

<https://theses.hal.science/tel-04233201v1>

Submitted on 9 Oct 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme HOUARIA BENKHEDJA

le mardi 10 mars 2015

Titre :

EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE DE SUBSTANCES
ORGANIQUES ET D'ELECTROLYTES A L'AIDE DE MELANGEURS-
DECANTEURS

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE GOURDON

Rapporteurs :

Mme CONXITA SOLANS, INSTITUT DE QUIMICA AVANCADA CATALUNYA

M. MONCEF STAMBOULI, ECOLE CENTRALE PARIS

Membre(s) du jury :

M. JEAN STEPHANE CONDORET, INP TOULOUSE, Président

M. CHRISTOPHE GOURDON, INP TOULOUSE, Membre

M. JEAN-PAUL CANSELIER, INP TOULOUSE, Membre

M. PHILIPPE DE MALEPRADE, PROSOFT, Membre

RESUME

Au-dessus d'une certaine température appelée température de trouble (T_c), les solutions aqueuses de la majorité des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés se séparent en deux phases liquides en équilibre : la phase diluée et le coacervat. Grâce à la solubilisation micellaire de composés hydrophobes, amphiphiles ou même ioniques et à leur concentration dans le (faible) volume de coacervat, une extraction à deux phases aqueuses (extraction par point de trouble ou par coacervat) peut être réalisée et appliquée à des opérations de dépollution d'effluents industriels ou à la concentration ou encore à la séparation de substances à haute valeur ajoutée. L'extraction par point de trouble (CPE) est une technique relativement simple et écologique pour l'élimination des matières toxiques de l'environnement, qui s'est avérée efficace dans le traitement de divers contaminants (organiques et inorganiques, dissous ou dispersés) de l'eau. Une première partie de cette thèse consiste à rappeler quelques notions sur la pollution industrielle des eaux et quelques généralités sur les tensioactifs (TA) et sur l'extraction liquide-liquide. Elle est suivie d'une description des réactifs, du matériel et des méthodes utilisées au cours de ce travail, comme préliminaire à la mise au point d'un procédé d'extraction par coacervat. Quelques propriétés thermodynamiques superficielles (adsorption) et d'association (micellisation) de deux tensioactifs non ioniques industriels (le Simulsol NW342 et le Tergitol 15-S-7) ont été déterminées. Les courbes de démixtion des systèmes binaires (eau/TA) ainsi que l'effet de divers additifs (sel, composés organiques, tensioactifs ioniques) sur le point de trouble sont étudiés. Le diagramme isotherme du système ternaire (eau/TA/ phénol) est tracé. Une application du modèle de Flory-Huggins-Rupert pour la prédiction des courbes de démixtion des tensioactifs non ioniques a été expérimentée. L'extraction à un seul contact, à partir de solutions modèles, utilise des alcools oxo éthoxylés biodégradables (Simulsol NW342 et Tergitol 15-S-7) pour des polluants organiques dissous (phénol, 1-phényléthanol et alcool benzylique) et un mélange de tensioactifs non ionique (Simulsol NW342) et ionique (SDS ou CTAB) pour des polluants métalliques solubles (plomb (II), molybdène(VI)). On cherche le meilleur compromis entre le pourcentage de soluté extrait ($E\%$), la fraction volumique du coacervat (ϕ_v), et les pourcentages de soluté et de tensioactif restants dans la phase diluée ($X_{s,d}$ et $X_{TA,d}$), en utilisant un plan d'expériences de type Scheffé et un lissage empirique des courbes. Les résultats sont très prometteurs car les pourcentages d'extraction varient de 60 à 95% pour les solutés organiques et de 40 à 85% pour les solutés métalliques, les meilleures performances étant obtenues pour le phénol et le plomb. D'autre part, il est possible, en jouant sur le pH, d'améliorer les séparations et de recycler le tensioactif après dés-extraction des solutés. Les cinétiques d'extraction, de séparation et de clarification ont été aussi étudiées pour une meilleure compréhension de ces systèmes. Enfin, l'extraction continue du phénol à partir du mélange eau/4%Simulsol NW342/0,2%phénol (mass.) a été testée sur deux appareillages (extracteur centrifuge et mélangeur-décanteur) thermostatés. Dans un procédé multi-étagé à courants croisés sur un mélangeur-décanteur, on arrive à réduire la concentration du phénol à moins de 0,3ppm (concentration limite selon la législation) après six étages.

MOTS-CLES :

- Tensioactifs
- Point de trouble
- Polluants organiques et métalliques
- Extraction par coacervat
- Diagrammes de phases
- Cinétiques de séparation et de clarification
- Plan d'expériences
- Extracteur centrifuge
- Mélangeurs -décanteurs

ABSTRACT

Above a certain temperature called cloud point (T_c), aqueous solutions of most nonionic polyethoxylated surfactants separate into two liquid phases in equilibrium: the dilute phase and the coacervate. Thanks to the micellar solubilization of hydrophobic, amphiphilic or even ionic compounds and their concentration in the low volume of coacervate, two-aqueous phase extraction (cloud-point or coacervate extraction) can be performed and applied to the removal of pollutants from aqueous industrial effluents or to the concentration or even separation of high added-value chemicals. Cloud point extraction (CPE) is a relatively simple and ecologically-safe technique for the removal of toxic materials from the environment; this process has proved efficient in treating water for various contaminants including dissolved or dispersed organic and inorganic chemicals. The first part of this thesis consists of recalling some notions on industrial wastewater, some generalities about surfactants (TA) and liquid-liquid extraction, followed by a description of all the reagents, materials and methods used in this work as a preliminary study of a coacervate extraction process. Some surface thermodynamic (adsorption) and association (micellization) properties of two industrial nonionic surfactants (Simulsol NW342 and Tergitol 15-S-7) were determined. The cloud point curves of water/TA binary systems are drawn and the effect of various additives (salt, organic compounds, ionic surfactants) on the cloud point is studied. The isothermal diagram of a water/TA/phenol ternary system is drawn. An application of the Flory-Huggins-Rupert model for the prediction of cloud point curves of nonionic surfactants is discussed. Single contact extraction, from model solutions, uses biodegradable polyethoxylated nonionic surfactants (Simulsol NW342 and Tergitol 15-S-7) for dissolved organic pollutants (phenol, 1-phenylethanol and benzyl alcohol) and mixed micelles of non-ionic (Simulsol NW342) and ionic (SDS, CTAB) surfactants for soluble electrolytes (lead (II), molybdenum (VI)). We search for the best compromise between the percentage of solute extracted ($E\%$), the coacervate volume fraction (ϕ_c) and the percentages of solute and surfactant remaining in the dilute phase ($X_{s,d}$ and $X_{TA,d}$). These experimental results are subject to an empirical smoothing through a Scheffé-type experimental design, and an empirical curve fitting procedure. The results are very promising, due to the percentage of solute extracted, which varies between 60 and 95% for organic solutes and from 40 to 85% for electrolytes, the best performances being obtained for phenol and lead. On the other hand, it is possible, by adjusting pH, to improve the separation and recycle the surfactant after back-extraction. The kinetics of extraction yield and phase separation and clarification were also investigated for a better understanding of these systems. Finally, the continuous extraction of phenol from a model solution (water/4wt.% Simulsol NW342/0.2wt.% phenol) on two thermostated equipments (a centrifugal extractor and a mixer-settler) was attempted. In a multi-stage process on a cross-current mixer-settler, the concentration of residual phenol in the dilute phase could be reduced to less than 0.3 ppm (concentration allowed by standard European regulations) after six stages.

KEYWORDS:

- Surfactants
- Cloud point
- Organic and metallic pollutants
- Coacervate extraction
- Phase diagrams
- Separation and clarification kinetics
- Design of Experiments
- Centrifugal extractor
- Mixer-settler

REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالَ عَلِيٌّ : { وَقَالَ رَبُّ زَيْنٍ عَمَّا } [طه : 114

ألف شكر. بي و أمي لاصحيين،

Mille mercis à mes parents,

لزوجي العزيز عمر وإلى والي والكيهين،

A mon cher mari et à mes beaux parents

وفبراهة عاتي، خصة جدتي، خلي، نجرالين، ناية، لعيم فطيمة، يعال نصر، فصي ظهي وسف، محي لقفويق، فتحي، أيمن، أم الق عبدالنور، أسماء، وليد، أحلام و خالد

A tous les membres de ma famille, en particulier : ma grande mère, mon oncle, Khirddine, Nadia, Hakim, Fatima, Nacer, Hafida, Youcef, Hayet, Toufik, Fethi, Amine, Amel, Nour, Asmaa, Walid, Ahlem, Khaled....

*****ولكلام ازددت غم.....ازددت غم بجز لي*****

En venant au LGC j'ai été chaleureusement accueillie par tous les membres du groupe avec lesquels j'ai créé une nouvelle famille et j'ai passé trois ans inoubliables...

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux encadrants de thèse : Christophe GOURDON et Jean Paul CANSÉLIER. Je n'aurais jamais les mots pour vous dire à quel point je vous suis reconnaissante de m'avoir fait confiance en m'acceptant sur ce sujet de thèse et pour tous ce que vous m'avez appris (scientifiquement et humainement). **Christophe**, mille mercis pour tous, ton sourire et ta bonne humeur, ta modestie, ton soutien, tes idées et tes conseils qui m'ont permis de faire face à toutes les difficultés. **Jean Paul**, ce qui ma marqué le plus c'est ton cœur en or, ta gentillesse qui est sans limites et ta mémoire infaillible bien sûr. Vous étiez tous les deux disponibles pour moi et nous avons pu travailler dans une ambiance chaleureuse avec une bonne humeur malgré toutes les bêtises qui sortent de ma bouche lors de nos réunions. Reste que je pense que de toute manière les mots ne peuvent vous décrier ...

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Jean-Stéphane CONDORE de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie également Conxita SOLANS et Moncef STAMBOULI d'avoir accepté de rapporter mon travail et pour leurs précieux conseils et leurs remarques constructives sur ce travail. Je remercie Boumediene HADDOU d'avoir examiné avec rigueur mon travail, Philippe de MALEPRADE d'avoir partagé sa vision industrielle et son opinion du procédé.

A notre cher ami Alain PHILIP, à qui je dois beaucoup durant ces années de travail,

Je remercie toute l'équipe technique du LGC, en particulier : Alec, Franck, Alain, Jean-Louis, Christine, Gwénaëlle et nos deux charmantes Marie-Line.

Je tiens à remercier Philippe DESTRAC, Daniel BOUSCARY, Claudine LORENZON, Jean-Luc LABEYRIE, Christine TAURINES, Patricia ULIANA, Béatrice BISCANS pour leur sourire si agréable.

Les piliers du laboratoire ! Je parle bien de nos chers doctorants. Merci pour toutes les pauses café auxquelles j'ai profité à faire payer le pauvre Tristan, à qui j'adresse un grand merci pour m'avoir beaucoup soutenu durant ma thèse. Je remercie mon gentil collègue de bureau "Léo" qui m'a supporté durant deux ans. Je remercie tous les doctorants et post-docs : Carole, Emeline, Miruna, Maxime, Schehinez (la supère maman), Mylène, Juan, Claudia, Alexandre, Omar, Fatine, Rafika, Carlos, Houari, Rihab, Aziza, Sara, Lee, Mohammed, Martial, Je remercie surtout Giovanni à qui je souhaite une très bonne thèse et un bon courage pour la suite.

Mille mercis à mon cher mari, mon meilleur ami, Omar, qui m'a toujours donné confiance en moi, qui m'as encouragé et soutenu afin de réaliser mes rêves. Tu m'as accompagné dans les moments difficiles, aidé pendant la rédaction de ma thèse, tu étais présent dès le premier jour où je suis venue en France, tu es mon ange gardien.

Je remercie mon cher père qui m'a poussé à défendre mes idées et mes principes « Papa tu es mon modèle de démocratie ».

Enfin, je terminerai en adressant mes sincères remerciements au ministère de l'enseignement supérieur Algérien qui a financé cette thèse et qui a été toujours garant du bon déroulement de celle-ci.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
1 NOTIONS FONDAMENTALES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1 Les eaux industrielles	4
1.1.1 Généralités.....	4
1.1.2 Notion de toxicité.....	4
1.1.3 Sources de pollution.....	5
1.1.4 Législation.....	7
1.1.5 Types de traitements.....	8
1.2 Les agents tensioactifs (TA).....	13
1.2.1 Définition.....	13
1.2.2 Les différentes familles de tensioactifs.....	13
1.2.3 Propriétés d'usage.....	15
1.2.4 Grandeurs thermodynamiques.....	15
1.2.5 Température de trouble et diagramme de phases.....	22
1.3 Solubilisation Micellaire	24
1.3.1 Définition.....	24
1.3.2 Les sites de solubilisation.....	25
1.4 Toxicologie des tensioactifs.....	26
1.5 Le marché des tensioactifs.....	27
1.6 Extraction liquide – liquide.....	28
1.6.1 Généralités.....	28
1.6.2 Coefficient de distribution ou de partage.....	28
1.6.3 Diagramme triangulaire.....	29
1.6.4 Principe de l'extraction liquide – liquide.....	31
1.6.5 Les tensioactifs en extraction liquide-liquide.....	33
1.6.6 Les appareils industriels.....	36
1.7 Conclusion.....	37
2 MOYENS ET METHODES.....	38
2.1 Solutés étudiés.....	38
2.1.1 Les polluants organiques de notre étude.....	38
2.1.2 Les électrolytes.....	40
2.1.3 Les tensioactifs étudiés.....	42
2.1.4 Composés et solvants.....	45
2.2 Les techniques d'analyse et de séparation.....	46
2.2.1 Analyse structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	47
2.2.2 Séparation et dosage.....	48
2.2.3 Propriétés physiques des systèmes.....	54

2.3	Conclusion	64
3	CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU SYSTEME	66
3.1	Introduction	66
3.2	Propriétés surfaciques et thermodynamiques	66
3.3	Binaires eau/tensioactif	70
3.3.1	Courbes de point de trouble	70
3.3.2	Effet d'additifs sur le point de trouble.....	71
3.4	Ternaires eau/tensioactif/soluté	78
3.5	Modèle Thermodynamique de Flory-Huggins-Rupert	80
3.5.1	Généralités.....	80
3.5.2	Principe du modèle de Flory–Huggins.....	80
3.5.3	Principe du modèle de Flory –Huggins –Rupert.....	81
3.5.4	Application du modèle Flory-Huggins-Rupert	86
3.6	Conclusion	90
4	EXTRACTION DE SOLUTES ORGANIQUES ET METALLIQUES	91
4.1	Introduction	91
4.2	Les grandeurs caractéristiques	91
4.2.1	Pourcentage d'extraction.....	92
4.2.2	Fraction volumique de coacervat	92
4.2.3	Pourcentage de soluté résiduel	92
4.2.4	Pourcentage de tensioactif résiduel	93
4.2.5	Conditions générales d'extraction	93
4.3	Modélisation	94
4.3.1	Domaine expérimental	94
4.3.2	Résultats d'identification pour les solutés organiques	95
4.3.3	Interprétation des résultats	97
4.3.4	Extraction des espèces métalliques	105
4.4	Cinétique de séparation et de clarification des phases	115
4.4.1	Caractérisation du système eau/tensioactif non ionique.....	116
4.4.2	Caractérisation du système eau/tensioactif non ionique/phénol.....	121
4.4.3	Cinétique d'extraction	123
4.5	Conclusions	125
5	PROCEDE d'EXTRACTION EN CONTINU	127
5.1	Introduction	127
5.2	Extraction par contacts multiples à la pailleasse	128
5.3	Extracteur centrifuge	129
5.3.1	Introduction	129
5.3.2	Description du dispositif expérimental utilisé.....	130

5.3.3	Conditions hydrodynamiques et cinétiques.....	132
5.3.4	Résultats des essais d'extraction avec le système ternaire (Eau / NW342 / Phénol).....	137
5.4	Mélangeur-décanteur	138
5.4.1	Système d'étude	140
5.4.2	Vitesse d'agitation	141
5.4.3	Temps de séparation	143
5.4.4	Essais sur mélangeur-décanteur multi-étagé	146
5.5	Conclusion.....	148
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES		150
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		152
ANNEXES.....		163

Notations & symboles

$\phi_{L/(L+1)}$	Fraction volumique de la phase lourde
ϕ_c	Fraction volumique du coacervat
$\Delta G_{seg}, \Delta H_{seg}, \Delta S_{seg}$	Paramètres de ségrégation (kJ/mol) ,(kJ/mol), (kJ/mol.K)
ϕ_2	Fraction volumique du soluté
a_1	Activité du solvant
H_{12}	Enthalpie d'interaction (kJ/mol)
$m_{s(in)}$	Masse initiale de soluté (kg ou g)
$m_{s(d)}$	Masse de soluté dans la phase diluée (kg ou g)
n_1, ϕ_1	Nombre de moles et fraction volumique du solvant
n_2, ϕ_2	Nombre de moles et fraction volumique du polymère
S_{12}	Entropie d'interaction (kJ/mol.K)
w_{12}	Energie libre d'interaction (kJ/mol)
w_{ij}	Energie libre d'interaction entre les tensioactifs dans les micelles
μ_1	potentiel chimique du solvant (J/mol)
μ_1^0	potentiel chimique standard (J/mol)
μ_c	Potentiel chimique de la phase coacervat
μ_d	Potentiel chimique de la phase diluée
χ_{12}	Coefficient d'interaction de Flory entre solvant et polymère
χ_2	Fraction molaire du tensioactif
χ_3	Fraction molaire du tensioactif
15S7	Tergitol 15-S-7
AB	Alcool benzylique
AE	Alcool Ethoxylés
A_{min}	Surface minimale par tête polaire (Å ²)
C	Concentration (g/L ou mol/L)
CMC	Concentration micellaire critique
CPE	Extraction au point de trouble
CTAB	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
E	Débit d'extrait (ou débit phase coacervat) (g/s, kg/h)
E	Pourcentage d'extraction
E_{MD}	Extraction dans le mélangeur-décanteur
EO	Oxyde d'éthylène
F	Débit d'alimentation (g/s, kg/h)
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
H_h	Valeur des groupes hydrophiles
HLB	Balance hydrophile lipophile
$K_{c/d}$	Coefficient de partage entre coacervat et phase diluée
l	Longueur (m)
L	Débit phase lourde (g/s, kg/h)
l	Débit phase légère (g/s, kg/h)
L'	Débit d'entraînement de la phase lourde dans la phase légère (g/s, kg/h)
l'	Débit d'entraînement de la phase légère dans la phase lourde (g/s, kg/h)
M	Masse moléculaire de la molécule entière
m	Nombre de groupes hydrophiles dans la molécule
M_h	Masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule
Mo	Molybdène
N	Nombre d'agrégat ou Nombre d'étages

n	Nombre de groupes lipophiles dans la molécule
n_c	Nombre de carbones de la chaîne hydrophobe
n_e	Nombre d'oxydes d'éthylènes
NW342	Simulsol NW342
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Pb	Plomb
PCB	Polychlorobiphényles
PE	1-phényléthanol
Ph, PH	phénol
PO	Oxyde de propylène
Q_i	Débit de l'espèce (i) (g/s, kg/h)
R	Débit de raffinat (ou débit phase diluée) (g/s, kg/h)
r	Nombre d'équations chimiques indépendantes
R	Constante des gaz parfait (cal/mol K)
r	Nombre de segments par chaîne de polymère
R_{ij}	Rapport entre deux tensioactif i et j
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S	Débit de solvant (g/s, kg/h)
SDS	Dodécylsulfate de sodium
T	Température (°C ou °k)
t	Temps (h, min ou s)
TA	Tensioactifs
T_C	Température de trouble (°C)
V_c	Volume de la phase coacervat
V_d	Volume de la phase diluée
X_i	Fraction massique de l'espèce (i) (%)
$X_{s/d}$	Pourcentage de soluté dans la phase diluée
X_{TA}	Concentration initiale de tensioactif
$X_{TA/d}$	Pourcentage de tensioactif dans la phase diluée
β	Facteur de différence de taille entre les molécules du solvant et les segments
γ, γ_{CMC}	Tension superficielle (mN/m)
Γ, Γ_{max}	Excès superficiel (mol/m ²)
$\Delta G_{mic}, \Delta G_{ads}$	Energie de Gibbs de micellisation, d'adsorption (kJ/mol)
$\Delta H_{mic}, \Delta H_{ads}$	Enthalpie de micellisation, d'adsorption (kJ/mol)
$\Delta S_{mic}, \Delta S_{ads}$	Entropie de micellisation, d'adsorption (kJ/mol.K)
Π	Pression de surface (mN/m)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les agents tensioactifs sont de plus en plus présents dans notre vie quotidienne et entrent dans la formulation de nombreux produits, ce qui implique que leur utilisation ne cesse de croître sur le marché. L'utilisation de tensioactifs biodégradables permet de préserver l'environnement. Ainsi, de nombreux tensioactifs à chaîne ramifiée, utilisés autrefois en détergence, ont été remplacés dans la plupart de leurs usages par leurs isomères à chaîne linéaire (Bogan et Sawyer, 1955 ; Bogan et Sawyer, 1956) car la structure chimique des parties hydrophobes est un facteur primordial dans le contrôle de la biodégradabilité : un haut degré de ramification, spécialement à l'extrémité du groupement alkyle, nuit à la biodégradation, tandis que la nature des groupes hydrophiles n'influence pas beaucoup la biodégradation (Hammerton, 1955). Bien que, de nos jours, de nombreux tensioactifs soient biodégradables, l'écotoxicité de ces espèces chimiques et de leurs produits de dégradation demeure une préoccupation pour l'environnement et la santé humaine (Bognolo, 1997).

Les tensioactifs ont des propriétés permettant leur utilisation dans plusieurs opérations unitaires et procédés comme l'extraction liquide-liquide à deux phases aqueuses connue aussi sous le nom d'extraction au point de trouble (CPE, pour « Cloud Point Extraction »), dont de nombreux travaux antérieurs ont prouvé l'efficacité (Trakultmuptam et al., 2002 ; Trakultmuptam et al., 2004(I) ; Trakultmuptam et al., 2004(II) ; Quina et Hinze, 1999 ; Canselier et al., 2007 ; Haddou et al., 2014). Notre équipe de recherche a contribué à la mise au point :

- d'un procédé d'extraction à partir de solutions phénoliques utilisant des alkylphénols éthoxylés (de Barros Neto et al., 1999),

- d'un procédé de traitement de solutions de phénol, d'alcool benzylique, d'effluents d'huiles de coupe minérales et d'encres de sérigraphie par des alcools éthoxylés (AE) (Haddou, 2003 ; Haddou et al., 2003, Haddou et al., 2006),

- d'un procédé d'extraction de polluants organiques dissous (phénol, alcools et amines aromatiques) par des alcools oxo éthoxylés, et de polluants métalliques solubles (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}) par un mélange de tensioactifs non ionique (AE) et anionique (Duarte, 2005 ; Canselier et al., 2007), à partir de solutions modèles,

- et à une approche du comportement cinétique d'un système à deux phases aqueuses renfermant un tensioactif polyéthoxylé (Teixeira da Silva de la Salles et al., 2005).

Dans la continuité de ces études, nous nous proposons dans ce travail de progresser dans la conception d'un procédé industriel d'extraction au point de trouble à partir de solutions polluées par des composés représentatifs des classes de pollutions industrielles, en ayant recours à des tensioactifs commerciaux biodégradables et en faisant appel à des technologies classiquement employées en extraction par solvant industrielle : les appareils à séparation centrifuge et les appareils à décantation gravitaire.

Le travail présenté dans ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous ferons quelques rappels sur la pollution industrielle dans les milieux aqueux et les normes de la législation fixées pour les rejets industriels. La France sera prise comme exemple pour illustrer ce phénomène qui touche la planète entière. Nous citerons également les différentes techniques de traitement. Nous exposerons ensuite une étude bibliographique sur les tensioactifs, en particulier les espèces non ioniques, avec leurs propriétés et leurs principales caractéristiques. Nous rappellerons enfin quelques généralités sur l'extraction liquide-liquide et sur les rôles possibles des tensioactifs dans ce type d'opération.

Le deuxième chapitre a pour but de présenter les produits employés, d'expliquer les méthodes et les techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours durant cette thèse et de décrire les différents appareillages de caractérisation utilisés lors de ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons de manière plus approfondie le phénomène de trouble caractérisant les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés en traçant les courbes de démixtion des systèmes binaires eau/tensioactif en fonction de la température. L'effet de divers additifs sur le point de trouble sera mis en évidence et le diagramme isotherme d'un système ternaire, eau/tensioactif/soluté, sera tracé. Le modèle de Flory-Huggins-Rupert, un modèle thermodynamique initialement adapté dans notre équipe à des alcools polyéthoxylés, sera appliqué aux tensioactifs industriels de notre étude, afin de prédire la courbe de démixtion et de déterminer ainsi l'écart entre les courbes de l'espèce chimique pure et du tensioactif commercial.

Le chapitre 4 regroupe les résultats obtenus sur un seul étage d'extraction pour des solutés organiques (phénol, 1-phényléthanol et alcool benzylique) et métalliques (plomb et molybdène). Les polluants organiques sont solubilisés dans des agrégats de tensioactifs non ioniques facilement biodégradables et les polluants métalliques dans des micelles mixtes ionique-non ionique. Grâce à un plan d'expériences de type Scheffé et à un lissage empirique,

des courbes d'iso-réponses en 3D ont été tracées pour déterminer les meilleures conditions de séparation. Une étude cinétique de la séparation et de la clarification des phases pour le système binaire (eau, tensioactif) et le système ternaire (eau, tensioactif, soluté) à l'aide du Turbiscan-Lab-Expert a été entreprise pour mieux comprendre le phénomène de démixtion.

Dans le chapitre 5, notre travail s'est orienté vers l'extraction continue à courants croisés à partir des solutions modèles du chapitre 4, et contribue à la mise en œuvre d'un procédé multi-étagé dans un extracteur centrifuge dans un premier temps, puis dans un mélangeur-décanteur. Le travail effectué dans ce chapitre consiste à déterminer le nombre d'étages nécessaire pour satisfaire la norme de rejet du phénol dans l'eau.

CHAPITRE 1

NOTIONS FONDAMENTALES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 NOTIONS FONDAMENTALES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les eaux industrielles

1.1.1 Généralités

D'après l'Association Française de NORmalisation (AFNOR), le polluant est défini comme étant un agent altéragène biologique, physique ou chimique, qui, au-delà d'un certain seuil ou dans certaines conditions, développe des impacts négatifs sur une partie de l'écosystème ou sur l'environnement en général (AFNOR, 1994).

Il est courant que l'industrie privilégie la construction de ses sites à proximité de cours d'eau (fleuves, rivières, torrents), d'un canal ou de la mer pour diverses raisons : commodités de transport des matières premières et des produits finis, possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées, possibilité de rejet des effluents. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activités de production auxquels se rajoutent les rejets domestiques et ceux issus de l'agriculture. Les activités industrielles peuvent ainsi être considérées comme responsables d'une partie importante de la pollution des eaux.

1.1.2 Notion de toxicité

La toxicologie est l'étude des effets défavorables des substances chimiques sur les organismes vivants. Elle englobe une multitude de connaissances scientifiques et s'intéresse à plusieurs activités (l'alimentation, les médicaments, l'environnement, etc.). L'évaluation de la toxicité se fait par des études qualitatives et quantitatives adéquates. Les essais les plus fréquemment utilisés concernent les toxicités dites aiguë et chronique. La première est à l'origine d'une mort très rapide des êtres vivants. Elle sert souvent de point de départ des études de toxicité, car elle fournit un minimum de connaissances. La deuxième résulte des effets néfastes qui apparaissent progressivement avec le temps.

Par exemple : le toluène. Son seuil de toxicité aiguë est de 6,3 mg/L (tests effectués sur poissons pendant 96 h). Son seuil de toxicité chronique est de 1,4 mg/L (tests effectués sur poissons, pendant 40 jours) (Boucheseiche et al., 2002).

1.1.3 Sources de pollution

La pollution toxique de l'eau est de plusieurs natures :

1.1.3.1 Pollution organique

Il s'agit en grande majorité des produits de synthèse issus de l'activité anthropique comme : les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés, les dérivés du benzène, les phénols et dérivés, l'aniline et dérivés, les pesticides, etc.

Pour évaluer la biodégradabilité d'une substance, il existe des méthodes normalisées basées sur des suivis de la cinétique de dégradation bactérienne en conditions standard de laboratoire. Cependant, à défaut, trois paramètres facilement mesurables constituent de bons indicateurs de la teneur en matières organiques d'une eau (toute matière organique, plus ou moins biodégradable, polluante entraîne une consommation de l'oxygène)

- la DBO : Demande Biologique en Oxygène, qui correspond à la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pour dégrader toutes les matières organiques fermentescibles, ou substances biodégradables ;

- la DCO : Demande Chimique en Oxygène, qui correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder par voie chimique tous les éléments oxydables (substances peu biodégradables : organochlorés, PCB). Il faut noter que, depuis 2001 (Boucheseiche et al., 2002), l'estimation de la charge en matières organiques rejetée en milieu naturel a été réalisée par la mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) ;

- le COT : Carbone Organique Total, considéré récemment comme une donnée d'accès rapide et plus précise que la précédente pour qualifier le degré de pollution des eaux usées.

1.1.3.2 Pollution métallique

Les micropolluants métalliques, présents dans l'eau sous forme d'électrolytes, sont généralement ciblés dans le cadre réglementaire, et les plus toxiques sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le chrome (Cr),

le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces huit espèces ont été identifiées dans la circulaire n° 90-55 du 18 mai 1990, comme substances toxiques dont les rejets devaient être réduits entre 1985 et 1995 d'au moins 50% (Boucheseiche et al., 2002). Bien que ces éléments puissent avoir une origine naturelle, ils proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses (Figure 1.1). Cette pollution pose un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables et leurs effets peuvent être directement perceptibles (mort, apparition de malformations ...) ou plus sournois, telles des difficultés de reproduction, la disparition de certaines espèces animales ou végétales, la perte des facultés de concentration et de réflexion chez l'homme. Ces effets peuvent être décelés au niveau cellulaire, sur l'organisme entier, sur l'espèce et enfin sur tout le système écologique.



Figure 1.1 : Rio Tinto, le cours d'eau le plus acidifié d'Espagne, par drainage minier acide, également l'un des plus chargés en sels de métaux lourds et de métalloïdes toxiques et écotoxiques (Rio Tinto, 2006)

1.1.3.3 Pollution radioactive

Les radioéléments sont une forme particulière de contaminants toxiques de plusieurs origines, soit artificielle soit naturelle : effluents des installations nucléaires, hôpitaux, cliniques, laboratoires, industries, etc.

1.1.3.4 Pollution bactériologique

La contamination bactérienne est liée à la présence de microorganismes d'origine fécale, potentiellement pathogènes. Les plus grandes épidémies comme la typhoïde ou le choléra ont été transmises par l'eau. Elle est un environnement idéal pour la propagation des

bactéries et des parasites. Les contaminations se traduisent le plus souvent par des diarrhées ou des gastro-entérites susceptibles d'engager le pronostic vital des personnes les plus sensibles. Ce risque existe toujours mais a été considérablement atténué par la mise en place des systèmes de désinfection et de traitement des eaux usées.

1.1.4 Législation

La législation devient de plus en plus stricte pour protéger l'environnement vis-à-vis des différentes pollutions toxiques (loi sur l'eau par le SDAGE, Directives Européennes, procédures d'homologation des substances synthétiques, etc.). La réglementation française sur la pollution des eaux repose en grande partie sur la loi du 3 Janvier 1992 (JORF, 1992) et c'est l'arrêté du 2 Février 1998 modifié le 7 Juin 2006 (JORF, 1998) qui constitue la référence réglementaire applicable à la grande majorité des installations classées soumises à autorisation.

En France, de nouveaux programmes de mesure s'organisent selon les principes de la directive européenne sur l'eau de l'année 2000 (DCE, directive 2000/60). Cette dernière a été renforcée en France par les engagements du « Grenelle Environnement », comme l'application de la directive 76/464/CEE en 2013, qui fixe plusieurs objectifs comme atteindre un bon état des eaux en 2015, réduire progressivement les rejets, émissions ou pertes pour les substances prioritaires et supprimer d'ici à 2021 les rejets des substances prioritaires dangereuses. La Directive Cadre Eau (**DCE**) concerne aujourd'hui l'ensemble de la gestion de l'eau et des activités qui l'impactent (les rejets industriels n'en sont qu'une partie). La directive relative aux émissions industrielles (**IED**) définit au niveau européen une approche intégrée de la prévention et de la réduction des pollutions émises par les installations industrielles et agricoles entrant dans son champ d'application. Un de ses principes directeurs est le recours aux meilleures techniques disponibles (**MTD**) afin de prévenir les pollutions de toutes natures. Elle impose aux états membres de fonder les conditions d'autorisation des installations concernées sur les performances des MTD.

La directive IED remplace la directive 2008/1/CE, dite directive Prévention et réduction intégrées de la pollution (**IPPC**).

Le tableau 1.1, regroupe quelques exemples sur les limites acceptables en termes de rejet industriel (Décret, 2006).

Tableau 1.1 : Valeurs limites en concentration de rejets aqueux industriels

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels
Mercure	1 µg/l	-
Argent	10 µg/l	-
Plomb	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j 0,1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr VI)
Phénols	0,3 mg/L	3 g/j
Cyanures	0,1 mg/L	1 g/j

1.1.5 Types de traitements

Vu les contraintes réglementaires de plus en plus sévères, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée. Les effluents doivent alors être soumis à des traitements spécifiques pour satisfaire aux directives citées ci-dessus. Face à ce problème, les industries sont obligées de dépolluer leurs effluents en utilisant des techniques efficaces mais également avantageuses d'un point de vue économique. On peut différencier les procédés de traitements selon l'origine, la nature et la forme de la pollution. Ces procédés peuvent être mis en œuvre pour le traitement des rejets industriels en fonction des caractéristiques spécifiques des effluents et du degré d'épuration souhaité. Par ailleurs, la solution choisie doit permettre des aménagements ultérieurs vu l'évolution rapide des techniques de traitement et une législation de plus en plus rigoureuse. Citons quelques procédés de traitement des rejets industriels.

La flottation est un procédé consistant à insuffler de l'air sous pression qui fait remonter à la surface les espèces présentes sous forme colloïdale ou en suspension (Figure 1.2). Cette séparation est souvent facilitée par l'addition d'agents tensioactifs. La flottation est principalement destinée aux eaux de rinçage après décapage ou dégraissage.

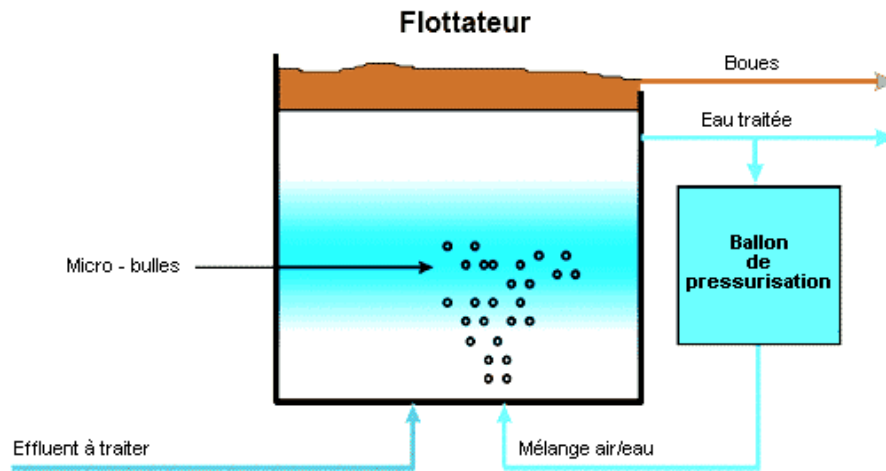


Figure 1.2 : Schéma de fonctionnement

La neutralisation des rejets industriels a deux objectifs : ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH compatible avec les conditions de rejet dans le milieu récepteur, puis transformer en composés insolubles les ions métalliques en solution (Fig. 1.3).

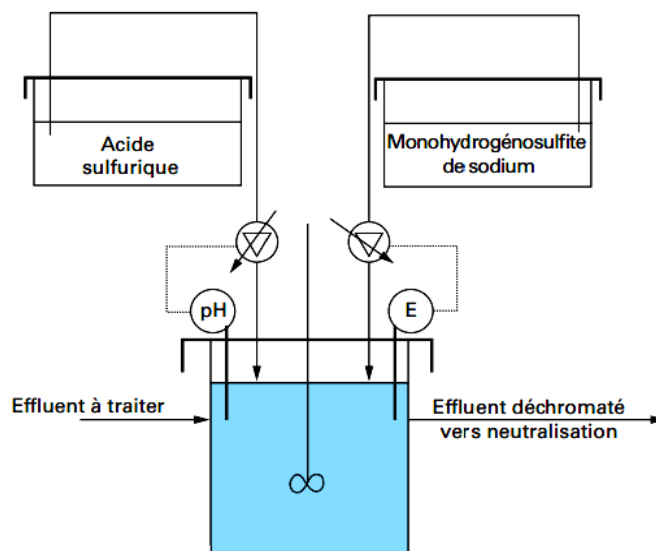


Figure 1.3 : Schéma de déchromatation avec l'hydrogénosulfite de sodium (Vidonne, 2009)

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux, présents dans les eaux. Ces polluants sont convertis en composés insolubles par ajout d'un précipitant (Figure 1.4). La précipitation est souvent précédée d'une opération chimique (neutralisation, alcalinisation, oxydation, réduction). Elle est toujours suivie d'une opération physique qui sépare la phase liquide de la phase solide précipitée (floculation, décantation, filtration).

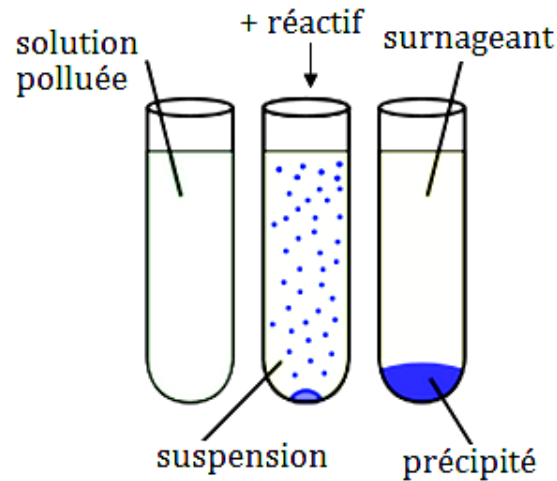


Figure 1.4 : Schéma de la précipitation

L'électrodialyse est un procédé électrochimique qui permet, sous l'influence d'un champ électrique continu, d'extraire les espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution par migration au travers de membranes sélectives. Ces dernières sont des membranes échangeuses d'ions ne laissant passer que les cations ou les anions (Figure 1.5).

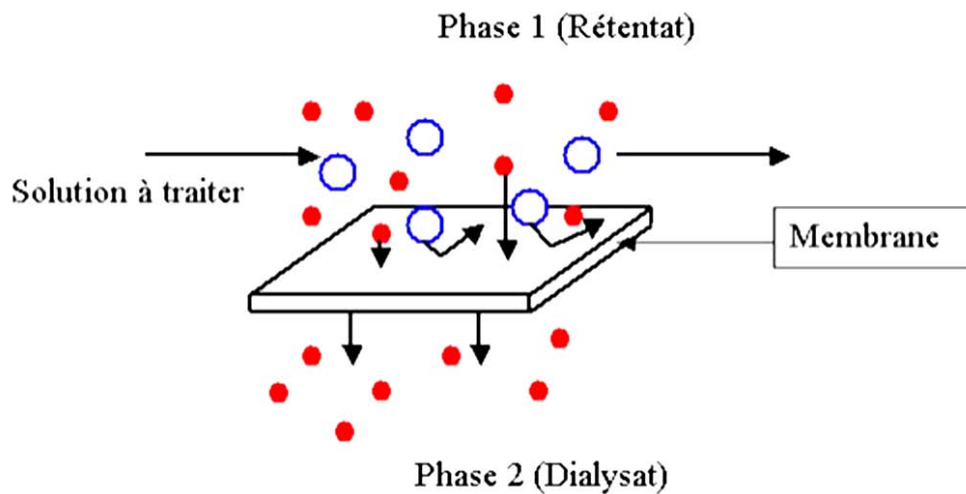


Figure 1.5 : Schéma de principe de l'électrodialyse

L'échange d'ions est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (résine) et remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion émis par le solide. Les échangeurs d'ions peuvent servir à la production d'eau déminéralisée, au recyclage des eaux de rinçage et aux traitements de finition (Figure 1.6).

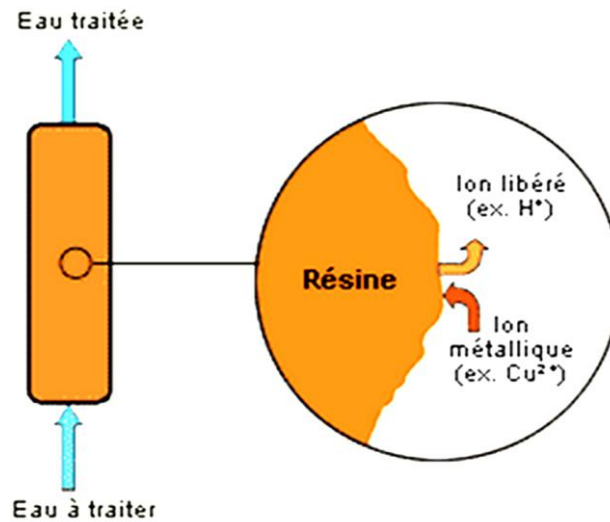


Figure 1.6 : Schéma du procédé d'échange d'ions

L'adsorption physique est un phénomène de fixation de molécules à la surface d'un solide par des forces d'interaction faibles de type van der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants organiques en phase aqueuse ou le captage de polluants minéraux dans les gaz (Figure 1.7).

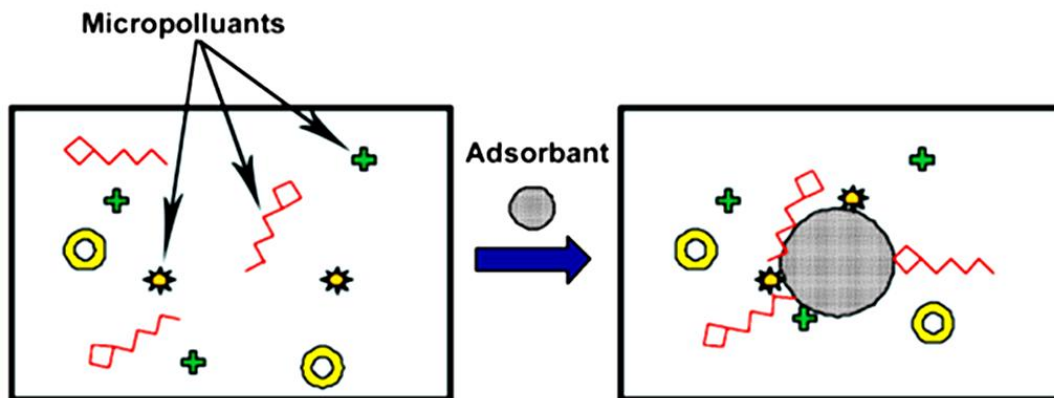


Figure 1.7 : Schéma du procédé d'adsorption

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement différents contaminants en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant peu ou non miscible à l'eau (Figure 1.8). L'extraction par coacervat, qui est au cœur de notre travail de thèse, a également fait l'objet de quelques études sur la récupération de métaux pour la purification des eaux (Akita et al., 2008).

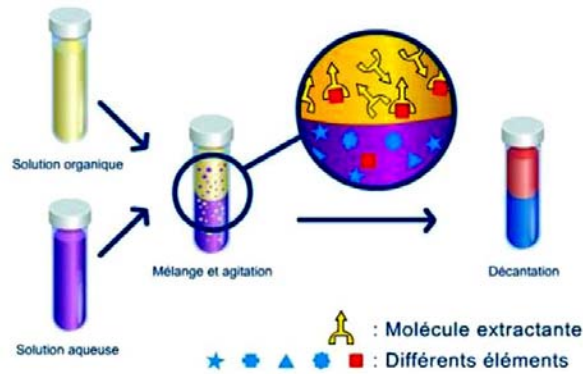


Figure 1.8 : Schéma du procédé d'extraction

L'osmose inverse sert à éliminer les métaux lourds en faible concentration ; ce procédé très efficace permet d'éliminer 95% à 99% des particules présentes dans l'eau et d'en diminuer nettement la dureté. Dans des conditions aérobies, les oxydes métalliques peuvent cependant colmater les membranes. De plus, il existe plusieurs inconvénients à l'osmose inverse comme la grande perte d'eau et d'énergie. L'osmose inverse n'est pas vraiment une méthode rentable, à moins que la concentration en sel de l'eau ne nécessite une déminéralisation plus poussée. Malgré ces inconvénients, elle reste une technique très utilisée.

Le tableau 1.2 regroupe quelques-unes des solutions de traitement qui peuvent être utilisées face à diverses pollutions métalliques (Degrément, 1991).

Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif

	<u>Mercur</u>	<u>Argent</u>	<u>Plomb</u>	<u>Cuivre</u>	<u>Zinc</u>	<u>Nickel</u>	<u>Chrome</u>	<u>Cadmium</u>	<u>Cobalt</u>	<u>Vanadium</u>
<u>Pré-chloration</u>	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds									
<u>Coagulation</u>	*	***	***	***	**	**	-		-	*
<u>Filtres à sable</u>	***	***	***	***	***		-	***	-	
<u>Échangeurs d'ions</u>	**	**	***	**	**		***	***	**	**
<u>Charbon actif</u>	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

(-) Pas d'effet ; (*) Peu d'effet ; (**) Suffisant pour répondre aux normes en vigueur ; (***) Excellent.

1.2 Les agents tensioactifs (TA)

1.2.1 Définition

Les tensioactifs, nommés aussi par les anglo-saxons surfactants (contraction de surface active agents), sont devenus des composés omniprésents dans l'industrie comme dans la vie domestique : on les retrouve autant dans les préparations nettoyantes, qu'elles soient destinées à un usage industriel, à notre machine à laver ou encore à notre salle de bains, que dans les médicaments, l'alimentation, et en synthèse chimique (Lynn et Bory, 1996). Les tensioactifs sont constitués de molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, c'est-à-dire comportant deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (chargée ou non) liée à une chaîne, le plus souvent hydrocarbonée, à caractère hydrophobe, comme l'illustre la Figure 1.9. Cette dualité est à l'origine des propriétés interfaciales (d'adsorption) et d'association (micellisation) des agents tensioactifs.



Figure 1.9 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

1.2.2 Les différentes familles de tensioactifs

La classification des tensioactifs la plus commune est celle qui se base sur la nature des têtes polaires, 'partie hydrophile' de ces molécules, car elle donne la meilleure façon de les caractériser (Attwood et Florence, 1983 ; Aspa, 1990 ; Marcou, 1990 ; Larpent, 1995). On distingue ainsi quatre classes de tensioactifs : les non-ioniques, les anioniques, les cationiques et les amphotères (Larpent, 1995).

1.2.2.1 Les tensioactifs non ioniques

Cette classe de tensioactifs est constituée de plusieurs groupes tels que les alcools polyéthoxylés, les alkylphénols polyéthoxylés, les esters d'acides gras et de

polyéthylèneglycols, etc. (Bognolo, 1997).

Les tensioactifs polyéthoxylés sont généralement utilisés comme émulsifiants et détergents et également dans le domaine pharmaceutique à cause de leur compatibilité avec d'autres excipients de formulation, de leur stabilité, et de leur faible toxicité. Ils présentent également plusieurs avantages comme : une faible sensibilité à la présence d'électrolytes et au pH et une souplesse plus grande que les agents ioniques dans la structure moléculaire, permettant d'adapter leur solubilité dans l'eau par le contrôle de la taille du groupe hydrophile.

1.2.2.2 Les tensioactifs anioniques

Ce sont les plus connus. Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse sous forme d'un anion organique tensioactif et d'un cation qui est en général plus petit. Cette classe regroupe plusieurs espèces, parmi lesquelles : les savons (carboxylates), les alkylsulfates, les alkylarylsulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les alkyléthersulfates, les alkylphényléthersulfates, etc.

1.2.2.3 Les tensioactifs cationiques

Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse sous forme d'un cation organique tensioactif et d'un anion qui est en général plus petit. Les plus répandus dérivent d'amines grasses, les principaux sont des sels d'ammonium quaternaire. Les tensioactifs cationiques sont compatibles avec les tensioactifs non ioniques et amphotères mais ne peuvent pas être utilisés avec les tensioactifs anioniques à cause de leur tendance à former des sels insolubles dans l'eau.

1.2.2.4 Les tensioactifs amphotères

Etant dépendants du pH, ces tensioactifs possèdent tantôt les propriétés des tensioactifs anioniques, tantôt celles des cationiques. On y trouve principalement : les bétaines, les sulfobétaines, les dérivés des aminoacides, etc.

Ces classes représentent les tensioactifs traditionnels, en revanche il existe d'autres tensioactifs non traditionnels : les sels biliaires (sels d'acide cholique) et les drogues comme le dexverapamil-HCl.

1.2.3 Propriétés d'usage

Les tensioactifs en solution possèdent pour la plupart une ou plusieurs des propriétés d'usage suivantes (ASPA, 1990) :

1- le pouvoir dispersant ou la capacité à augmenter la stabilité de suspensions de petites particules solides dans un liquide ;

2- le pouvoir émulsifiant ou la capacité de former une émulsion, (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre) ;

3- le pouvoir mouillant, ou la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide ;

4- le pouvoir moussant ...

5- le pouvoir solubilisant ou l'amélioration significative de la solubilité apparente d'un corps dans un solvant, par incorporation d'un soluté hydrophobe dans le cœur de la micelle, association d'un soluté amphiphile à la micelle ou même adsorption d'espèces ioniques à la surface de la micelle. Le pouvoir détergent (nettoyant, principalement par dégraissage) des tensioactifs est la résultante de l'ensemble de ces propriétés.

1.2.4 Grandeurs thermodynamiques

1.2.4.1 Adsorption et grandeurs interfaciales

Les molécules situées à une interface, telle que celle entre l'air et l'eau, n'ont pas le même environnement que celles situées à l'intérieur du liquide. Créer une interface coûte donc une énergie de surface, proportionnelle à l'aire de la surface : pour augmenter l'aire d'une quantité "dS", il faut fournir un travail :

$$\delta W = \gamma dS \quad (1.1)$$

L'énergie interfaciale d'une phase condensée notée γ (J.m⁻²), représente le surplus d'énergie par rapport au cas où les molécules présentes dans cette phase se trouveraient à l'intérieur et non en surface. La grandeur γ est appelée tension interfaciale pour une interface liquide-liquide ou tension superficielle pour une interface liquide-gaz. γ peut aussi être définie en terme de force par unité de longueur : pour déplacer la limite d'une surface d'une quantité "dx", il faut fournir une force proportionnelle à la longueur " l " de la ligne déplacée, c'est-à-dire un travail :

$$\delta W = F dx = \gamma \cdot l \cdot dx \quad (1.2)$$

γ est le plus souvent exprimée en N/m (ou encore en mN/m). Les méthodes de mesure de la tension superficielle ou interfaciale sont basées sur cette deuxième définition. La tension superficielle dépend de la nature du liquide et de la température.

L'ajout de tensioactif dans une solution fait baisser la tension superficielle initiale. D'après la figure (1.10), l'évolution de la tension superficielle passe par trois étapes distinctes.

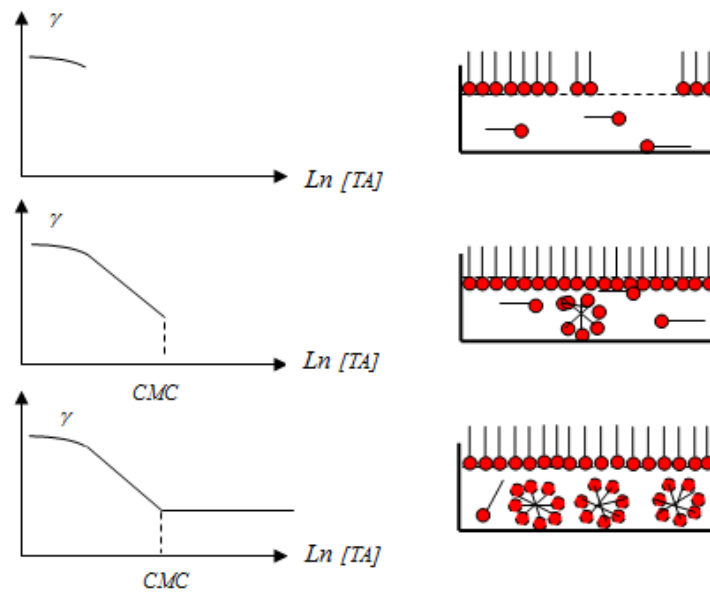


Figure 1.10 : Evolution de la tension de surface, γ , en fonction de la concentration en tensioactif [TA]. Représentation du phénomène d'agrégation micellaire pour une interface air/eau

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (1.3)$$

Le tensioactif se dissout mais se positionne préférentiellement à l'interface. Plus on ajoute de tensioactif, plus la tension superficielle air/eau décroît. Cette zone est caractérisé par une pente progressivement décroissante, $\left[\frac{d\gamma}{d(\log[TA])} \right]$.

La deuxième partie est caractérisée par une saturation de l'interface air/eau, avec une forte diminution de la tension superficielle qui reflète la variation du potentiel chimique alors que la pente $\left[\frac{d\gamma}{d(\log[TA])} \right]$ reste constante.

La tension superficielle atteint ensuite un palier : elle reste en principe constante.

A la saturation de l'interface, s'ajoute la saturation de la solution en monomères : au-delà d'une valeur limite, nommée concentration micellaire critique (CMC), le tensioactif en

excès forme des agrégats (micelles) dans la solution.

1.2.4.2 L'adsorption de Gibbs

Le tensioactif se dissout dans l'eau et se distribue entre les phases à l'interface eau /air (ou vapeur).

Le calcul de l'enthalpie libre à l'interface à température T constante s'obtient par la somme du travail de surface et du potentiel chimique de surface des constituants (i), soit :

$$dG = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

L'énergie libre d'adsorption est définie comme la différence entre l'énergie libre de micellisation et la pression à la surface :

$$\Delta G_{ads} = RT \ln X_{CMC} - \frac{\Pi_{CMC}}{\Gamma_{max}} \quad (1.5)$$

Ou bien encore :

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{mic} - 6,022 \Pi_{CMC} A_{min} \quad (1.6)$$

L'entropie d'adsorption s'écrit en fonction de l'énergie libre d'adsorption et de la température, selon la relation suivante :

$$-\Delta S_{ads} = \left(\frac{\partial \Delta G_{ads}}{\partial T} \right) \quad (1.7)$$

L'enthalpie d'adsorption peut être exprimée à partir des valeurs de l'énergie libre, de la température et de l'entropie d'adsorption, comme l'indique l'équation :

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T \cdot \Delta S_{ads} \quad (1.8)$$

La diminution de la tension superficielle, à l'origine des pouvoirs dispersant, émulsifiant, mouillant et moussant, peut être recherchée dans de nombreux procédés. Plus généralement, elle favorise l'affinité de deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre. D'autre part, l'auto-association des molécules de tensioactifs est responsable du pouvoir solubilisant de leurs solutions.

1.2.4.3 La micellisation

Lorsque la solubilité du monomère est atteinte, les molécules de tensioactif qui se trouvent en solution vont tendre à minimiser la surface de contact avec l'eau en formant des agrégats (micelles). L'adsorption et la micellisation sont toutes deux des conséquences de la

structure moléculaire des tensioactifs. Les forces générées pour former ces agrégats micellaires ne sont pas des liaisons fortes de types covalente ou ionique, mais des liaisons faibles de type Van der Waals, des interactions hydrophobes, liaisons hydrogènes ou interactions d'écrantage électrostatique.

Les structures formées dans l'eau ou à sa surface par les molécules amphiphiles dépendent d'une part de la nature de la molécule (moment dipolaire ou charge de la tête polaire, longueur de la chaîne hydrophobe) et d'autre part des conditions thermodynamiques (température, pH). La figure (1.11) montre quelques-unes des structures accessibles :

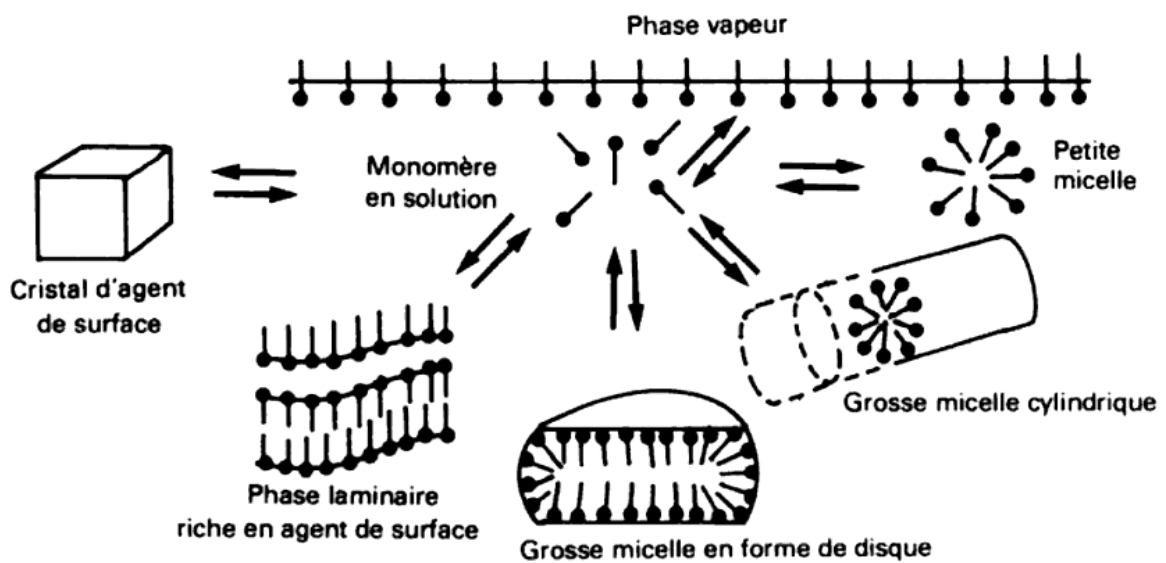


Figure 1.11 : Représentation schématique de diverses structures formées par les agents tensioactifs en solution aqueuse

La micelle s'organise en fonction de la nature du solvant : dans l'eau les extrémités lipophiles sont tournées vers l'intérieur de la micelle tandis que les extrémités hydrophiles forment l'interface de la micelle avec le solvant (micelle directe). Dans un solvant organique (de l'huile), l'arrangement est inversé (micelle inverse) (Figure 1. 12).

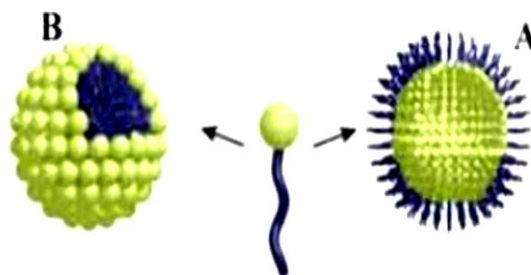


Figure 1.12 : Types de micelles, (A) micelle inverse, (B) micelle directe

En solution diluée on montre que l'excès superficiel (Γ_{max}) vaut :

$$\Gamma_{max} = \frac{-1}{2.301 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (1.9)$$

La pression de surface par définition s'écrit :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1.10)$$

γ_0 et γ représentent la tension superficielle initiale du solvant pur et de la solution respectivement.

Le compactage des tensioactifs est maximal dans les films adsorbés et les mesures de tension interfaciale des solutions aqueuses des composés renseignent sur la surface par tête polaire minimale (A_{min}). Selon Rosen (1989), on a :

$$A_{CMC} = A_{min} = \frac{1,66 \cdot 10^{-4}}{\Gamma_{max}} \quad (1.11)$$

A_{min} : en \AA^2

Γ_{max} : en mol/m^2

La pente de la partie linéaire décroissante de la courbe γ - log C (isotherme de Gibbs) permet donc de déterminer l'excès superficiel en tensioactif et la surface par tête polaire d'une molécule de tensioactif.

1.2.4.4 Concentration micellaire critique (CMC)

La formation de micelles dépend de la température et de la concentration en TA. La concentration micellaire critique (CMC) correspond à la saturation en molécules individuelles de tensioactif (monomères), qui engendre la formation de deux « pseudo-phases » au cœur de la solution (Rosen, 1978 ; Mukerjee et al., 1977). La valeur de la CMC dépend de la structure moléculaire du tensioactif par exemple de critères géométriques, comme le rapport entre la surface de la tête polaire et la longueur de la queue hydrophobe, et aussi des paramètres physico-chimiques (T, pH et force ionique I). Par exemple, pour une même longueur de la partie hydrophobe, la CMC pour un tensioactif ionique est supérieure à la CMC d'un tensioactif non ionique ou zwitterionique (Haddou, 2003). L'effet de la concentration d'un électrolyte sur la CMC d'un tensioactif ionique a été donné par Corrin et Harkins (1947) selon l'équation suivante :

$$\text{Log CMC} = -m \log C_i + p \quad (1.12)$$

C_i : concentration d'électrolyte ; m, p : constantes.

La CMC modifie de manière brusque les propriétés des solutions, comme la tension de surface, la conductivité électrique (pour un tensioactif chargé), la diffusion de lumière, etc. C'est pourquoi de nombreuses techniques expérimentales sont disponibles pour la mesurer. La mesure de la tension superficielle est la plus répandue pour sa simplicité de mise en œuvre.

D'après Attwood et Florence (1983), l'énergie libre de micellisation pour un tensioactif non ionique peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{mic} = R.T \left[\left(1 - \frac{1}{N_{ag}} \right) \cdot \ln(X_{CMC}) + f(N_{ag}) \right] \quad (1.13)$$

Selon Evans et Wennerström (1999), on peut également définir cette grandeur par l'introduction des potentiels chimiques du monomère dans la micelle (μ_{mic}) et dans la solution aqueuse (μ_{mon}), par l'équation suivante :

$$\Delta G_{mic} = \mu_{mic} - \mu_{mon} = R.T \cdot \ln(X_{CMC}) \quad (1.14)$$

L'enthalpie de formation d'une micelle peut être déterminée par l'équation :

$$\Delta H_{mic} = -R.T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln X_{CMC}}{\partial T} \right) \quad (1.15)$$

L'entropie de micellisation est définie en fonction de l'énergie libre, de l'enthalpie et de la température par la relation suivante :

$$\Delta S_{mic} = \frac{\Delta H_{mic} - \Delta G_{mic}}{T} \quad (1.16)$$

1.2.4.5 Taille des micelles et nombre d'agrégation

La seconde caractéristique importante des solutions micellaires liée à la solubilisation est la taille des micelles. Le rayon des micelles sphériques est de l'ordre de 10-100 Å. Le nombre moyen de monomères formant les micelles est appelé nombre d'agrégation : il est obtenu par la division de la masse molaire de la micelle par celle du monomère. En raison de la nature dynamique des micelles, ce nombre représente un modèle instantané de la composition micellaire.

La masse molaire des micelles peut être déterminée par différentes méthodes, comme la diffusion dynamique de la lumière, la diffusion des rayons X aux petits angles. La taille des micelles est très sensible à la CMC, au pH, à la température, à la force ionique et à l'ajout des additifs (Myers, 1992). La taille des micelles peut aussi être évaluée par des relations empiriques utilisées dans les modèles thermodynamiques, tels que la loi d'action de masse pour les solutions en équilibre entre micelles et monomères (Attwood et Florence, 1983).

Quelques généralités sur le nombre d'agrégation peuvent être énumérées.

En solution aqueuse, plus la chaîne hydrophobe d'une série homologue de tensioactifs est longue, plus le nombre d'agrégation, n , est grand.

On observe une augmentation du nombre d'agrégation, n , quand le caractère hydrophile du groupe de tête diminue (un degré plus élevé de la liaison ionique).

L'addition de petites quantités de matières organiques non tensioactives de faible solubilité dans l'eau produit une augmentation apparente de la taille des micelles (Myers, 1992).

C'est en 1991, que Lindman et Wennerström vont introduire l'effet de la température sur l'augmentation du nombre d'agrégation des micelles.

1.2.4.6 Bilan hydrophile lipophile (HLB)

L'équilibre entre les parties hydrophobe et hydrophile (noté HLB) est un paramètre caractéristique de l'agent tensioactif (Cutler et Kissa, 1987 ; Davidsohn et Mildwidsky, 1987 ; Jakobi et Lohr, 1987). Le calcul du HLB donné par Griffin (Griffin, 1949 ; Griffin, 1954) pour les tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés s'écrit :

$$HLB = \frac{\text{Nombre d'unités hydrophiles} \cdot \text{masse molaire de (OCH}_2\text{CH}_2\text{)}}{5 \cdot \text{masse totale du tensioactif}} \cdot 100 \quad (1.17)$$

$$HLB = \frac{20 \cdot M_h}{M} \quad (1.18)$$

M_h : est la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule ;

M : est la masse moléculaire de la molécule entière,

Ce calcul donne un résultat sur une échelle arbitraire de [0 à 20].

Une valeur HLB de 0 correspond à une molécule complètement hydrophobe et une valeur de 20 correspond à une molécule constituée entièrement de composants hydrophiles.

En 1957, Davies a proposé une méthode de calcul de HLB basée sur les groupements chimiques de la molécule. Cette méthode repose sur les notions de « fortement » et « moins fortement » hydrophiles des groupements. La méthode est la suivante :

$$HLB = 7 + \sum m_i \times H_{h_i} - \sum n_i \times H_{l_i} \quad (1.19)$$

m : nombre de groupes hydrophiles ; H_h : valeur associée aux groupes hydrophiles ;

n : nombre de groupes lipophiles ; H_l : valeur associée aux groupes lipophiles.

1.2.5 Température de trouble et diagramme de phases

Le point de trouble est également un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés. Il peut être observé dans certaines conditions dans d'autres familles ou classes de tensioactifs. Si on chauffe une solution micellaire qui contient un tensioactif polyéthoxylé, l'apport d'énergie thermique provoque la déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et l'eau et conduit à une séparation en deux phases en équilibre (Figure 1.13) :

- la phase riche en tensioactif, ou coacervat,
- la phase pauvre en tensioactif ou phase diluée.

Dans la phase diluée, la concentration en tensioactif est proche de la concentration micellaire critique (CMC) (Degiorgio, 1984 ; Hinze et Pamauro, 1993).

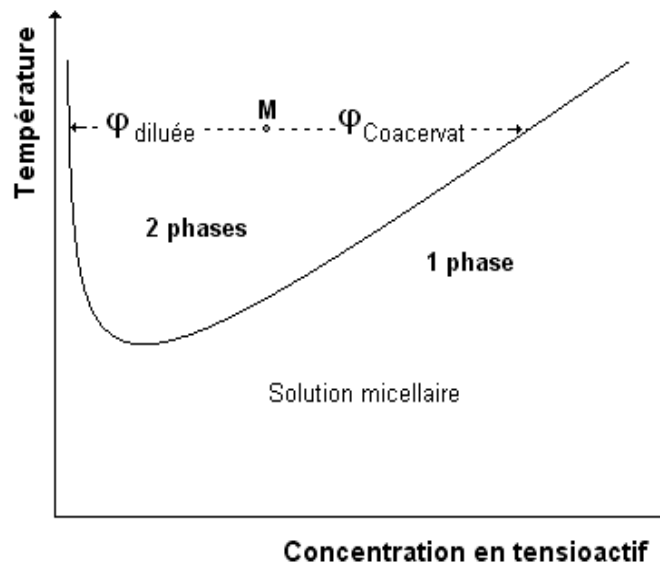


Figure 1.13 : Diagramme binaire d'un système eau/tensioactif non ionique

En 1984, Degiorgio a suggéré que la diminution de la solubilité du tensioactif dans l'eau était due à un changement dans les interactions entre micelles en fonction de la température : elle est répulsive à basse température et attractive à température élevée.

Dans le cas d'un tensioactif ionique, on observe une autre température caractéristique, connue sous le nom de température (ou point) de Krafft. Le mode de solubilisation du tensioactif change à la température de Krafft. Au-dessous de cette température la concentration en monomères de tensioactif n'est pas suffisante pour former des micelles, donc l'équilibre se fait entre une solution de monomères et le tensioactif solide précipité. Du fait que la température de Krafft correspond au point d'intersection de la courbe de solubilité et de

la courbe de variation de la CMC en fonction de la température, celle-ci dépend des facteurs susceptibles d'affecter la CMC. Ainsi on observe que la température de Krafft augmente avec la longueur du groupe lipophile du tensioactif (Moroi et al., 1988).

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

Pour un tensioactif non ionique polyéthoxylé, le nombre de groupes oxyde d'éthylène et la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif ont une importance majeure sur la température de trouble.

Lorsque le nombre de chaînons d'oxyde d'éthylène (OE) augmente dans la même famille, pour les alcools polyéthoxylés et les alkylphénols polyéthoxylés, la solubilité du tensioactif dans l'eau augmente d'où une augmentation de la température de trouble également (Hinze, 1992) ; en revanche, l'allongement de la chaîne hydrophobe provoque l'abaissement de la température de trouble par diminution de la solubilité (Packter et al., 1963 ; Sepulveda et McRitchie, 1968 ; Graciaa et al., 1983 ; Mitchell et al., 1983 ; Rupert, 1992) et elle peut se stabiliser entre les longueurs de chaînes C16 et C18 (Haddou, 2003).

1.2.5.2 Effet des électrolytes sur le point de trouble

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système. La diminution du point de trouble suite à l'ajout d'électrolytes dans les solutions de tensioactif non ionique est un phénomène fréquemment rencontré, associé au relargage, ou « salting out »: cet abaissement est en relation avec la solvation préférentielle des ions vis-à-vis de la tête polaire du tensioactif (Saito et Shinoda, 1967 ; Schott et Han, 1976 ; Schott et Royce, 1983 ; Akita et Takeuchi, 1995 ; de Barros Neto et Canselier, 1998). A condition que la concentration en électrolyte soit significative (de l'ordre de 0,1 M), les ions se classent dans l'ordre suivant par pouvoir décroissant sur le point de trouble : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ ... ; et SO_4^{2-} , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- (Schott et al., 1982), ce qui correspond à la série de Hofmeister (solubilité croissante des protéines) et au pouvoir de relargage (salting-out) décroissant, les derniers anions de la liste donnant lieu au 'salting in'.

1.2.5.3 Effet des solutés organiques sur le point de trouble

Les composés organiques, selon leur nature chimique, modifient la température de trouble du tensioactif non ionique. Dans le cas le plus général, les interactions entre soluté et

tête polaire du tensioactif non ionique diminuent la solubilité du tensioactif dans l'eau et provoquent la diminution du point de trouble. L'influence de ces solutés organiques repose sur leurs sites de solubilisation : ils peuvent avoir des interactions soit avec la chaîne hydrophobe, soit avec les groupements éthoxylés (OE) du tensioactif. De nombreux travaux ont montré que le phénol abaisse le point de trouble (Haddou et al., 2003 ; de Barros Neto et al., 1999) contrairement aux alcanes, qui élèvent le point de trouble (Hüttenrauch et Klotz, 1963).

1.2.5.4 Effet des tensioactifs sur le point de trouble

Le point de trouble peut également être modifié par l'ajout d'un autre tensioactif non ionique : des résultats comme ceux de Canselier et al., (1997), Duarte (2005) ont montré que la température de trouble du mélange est un compromis entre les deux températures de trouble de chaque tensioactif seul.

Le point de trouble des tensioactifs non ioniques augmente de façon importante par addition d'une faible quantité d'un tensioactif anionique ou cationique (Gu et Qin, 1989). Ainsi le SDS (dodécylsulfate de sodium) ou le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) provoque une augmentation rapide du point de trouble en fonction de la concentration de l'espèce ionique.

L'augmentation du point de trouble est due à la formation de micelles mixtes. Au fur et à mesure que les molécules de tensioactif ionique sont ajoutées au système, une partie d'entre elles s'incorpore aux micelles du tensioactif non ionique et charge leur surface. Cela augmente les forces de répulsion entre micelles et les rend plus hydrophiles, donc plus solubles. Ainsi le point de trouble s'élève.

1.3 Solubilisation Micellaire

1.3.1 Définition

La solubilisation micellaire (augmentation apparente de la solubilité) consiste à amener une substance initialement insoluble et thermodynamiquement stable (solubilisat) à l'état de solution ou de suspension colloïdale, par l'addition d'un ou de plusieurs composés amphiphiles.

1.3.2 Les sites de solubilisation

La grande majorité des auteurs font la différence entre quatre types de solubilisation suivant la nature du solubilisé (Shinoda, 1967) :

a) Dans le cas de composés non-polaires, tels que les hydrocarbures ou les huiles, la solubilisation se réalise à l'intérieur (lipophile) des micelles (Figure 1.14a). Ces dernières peuvent alors se dilater jusqu'à devenir des microgouttelettes de plusieurs centaines d'Angströms, recouvertes d'une couche de tensioactif. Ces structures se définissent comme des "microémulsions", elles peuvent solubiliser une quantité considérable d'huile.

b) Le deuxième type de solubilisation concerne les additifs amphiphiles, comme les alcools. Dans ce cas, il s'agit d'une co-micellisation, c'est-à-dire de la formation de micelles mixtes contenant les deux amphiphiles (Figure 1.14b). D'une certaine façon on peut dire que l'alcool se comporte comme un co-tensioactif. Dans certains cas, la co-micellisation produit des micelles avec un grand pouvoir de solubilisation, lequel provient d'un effet synergique. On notera qu'une situation identique peut se présenter lors du mélange de deux ou plusieurs tensioactifs, ce qui a une grande importance pratique, car les tensioactifs commerciaux sont nécessairement des mélanges de complexité variable.

c) Le troisième type de solubilisation correspond aux additifs insolubles tant dans l'eau qu'à l'intérieur lipophile des micelles. Il semble qu'ils s'adsorbent à la surface des micelles (Figure 1.14c). Ce type de solubilisation s'apparente aux phénomènes de dépôt de particules organiques ou colloïdales à la surface des gouttes d'une macro-émulsion.

d) Le dernier type de solubilisation est caractéristique des micelles de tensioactifs non-ioniques dont l'hydrophilie consiste en une ou plusieurs chaînes de poly-oxyde d'éthylène (Figure 1.14d). Il semblerait que certains composés organiques puissent être emprisonnés dans ces chaînes hydrophiles (palissade), lesquelles peuvent atteindre plusieurs dizaines d'unités d'oxyde d'éthylène et donc agir comme des agents pseudo-chélatants (Kandori et al., 1989).

Dans les quatre cas cités, on peut facilement vérifier qu'il s'agit d'une solubilisation micellaire en réalisant une dilution de la solution. Quand la concentration en tensioactifs décroît en dessous de la CMC, la disparition des micelles libère les additifs que ces dernières solubilisait, ce qui conduit à une séparation de phases, qui se traduit par une turbidité ou une précipitation. Les mécanismes de solubilisation micellaire s'étudient au moyen de différentes méthodes telles que l'ultracentrifugation, la diffraction des rayons X, ou la diffusion des neutrons, ou en utilisant des additifs marqués ou des sondes (Dvolaitzky et al.,

1978 ; Cazabat et al., 1980 ; Danielson et al., 1982).

Quand la concentration en tensioactif dans la solution est relativement élevée, c'est-à-dire de l'ordre de quelques pourcents en poids (plusieurs milliers de fois la CMC), les micelles peuvent se déformer considérablement pour produire des gels, des cristaux liquides ou des microémulsions.

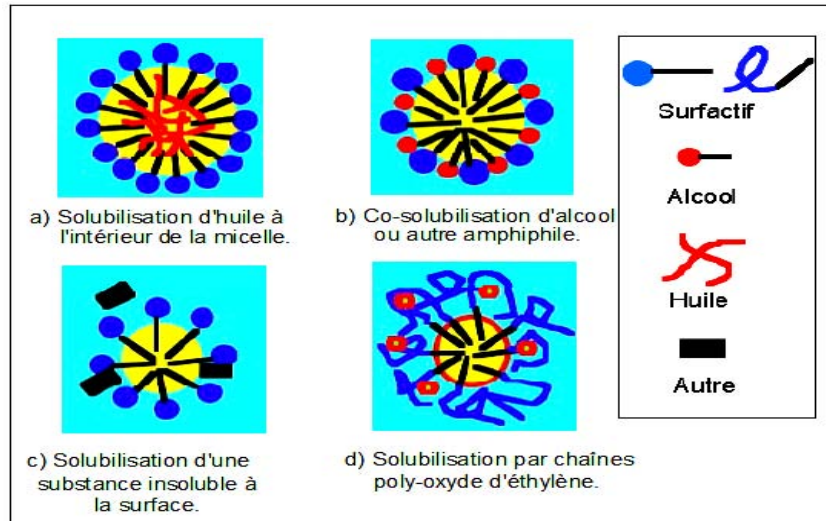


Figure 1.14 : Les différents sites de solubilisation micellaire. (Salager, 1993)

1.4 Toxicologie des tensioactifs

Du fait de la présence importante des tensioactifs dans les produits domestiques voire médicaux, l'étude approfondie de leur impact potentiel sur la santé humaine a conduit à une abondante littérature scientifique sur le sujet (Jakobi et al., 1985). Deux points particuliers sont à souligner dans le cadre de ce travail. D'une part il est important de garder à l'esprit que les tensioactifs ne sont pas des produits chimiquement purs, mais plutôt des mélanges de substances homologues et/ou, parfois, isomères, dont la composition varie en fonction des procédés de synthèse. En conséquence, les conclusions tirées d'études de toxicité incluent nécessairement des hypothèses concernant la similitude des effets des différents homologues d'une série (variation de la longueur de la chaîne hydrophobe par exemple) (Potokar, 1992). D'autre part, depuis les années 70, les fabricants de tensioactifs ont dû prendre en compte dans le développement de leurs nouveaux produits des critères liés principalement au devenir des tensioactifs dans l'environnement (toxicité, éco-toxicité et biodégradabilité). Citons pour mémoire dans la législation :

- la Directive 73/404/CE (22/11/73) relative au déversement des détergents dans les eaux superficielles, souterraines et marines dans les limites territoriales ainsi qu'à la mise en vente et à la distribution de ces produits, qui impose que, lorsque la biodégradabilité moyenne des agents de surface contenus dans les détergents pour certaines catégories est inférieure à 90%, leur mise sur le marché est alors interdite ;
- la Directive 73/405/CE : les tensioactifs anioniques doivent avoir une biodégradabilité supérieure à 80% ;
- la Directive 82/242/CE, 82/243/CE, 86/94/CE qui propose une méthode normée pour déterminer la biodégradabilité.

D'une manière générale les tensioactifs utilisés sont faiblement absorbés dans l'organisme et possèdent une faible toxicité tant aiguë que chronique. Ces composés sont pour la plupart des irritants cutanés et oculaires. Des doutes persistent quant au pouvoir allergène de certains, qui pourrait être relié à leur dégradation dans le temps ou à la présence d'impuretés de synthèse. C'est le cas des alkylphénols polyéthoxylés, dont certains produits de dégradation sont plus toxiques que les tensioactifs d'origine (Thoumelin, 1991).

1.5 Le marché des tensioactifs

Le marché européen des tensioactifs s'élève à 2,5 millions de tonnes/ans en 2001. Il se décompose en deux sous-groupes :

1- Le marché des tensioactifs concernant l'utilisation de grands volumes. Il s'agit en général de produits standardisés présentant une forte sensibilité au prix (lessive, détergents comme les détergents ménagers...).

2 - Le marché des tensioactifs concernant des applications très ciblées : les propriétés spécifiques des tensioactifs et leur rôle dans les formulations sont déterminants du fait de leurs diverses destinations (tensioactifs d'intérêt industriel ou agricole, détergents utilisés en nettoyage d'installations industrielles, tensioactifs utilisés dans les produits phytosanitaires, tensioactifs utilisés en cosmétique...).

Certains de ces tensioactifs finissent dans les effluents des installations industrielles et se retrouvent parfois dans l'environnement ; d'où l'importance de développer et d'utiliser des molécules de tensioactifs biodégradables.

A la fin de cette présentation bibliographique, et nous intéressant dans ce travail à l'extraction par coacervat, qui exploite les propriétés de température de trouble des TA non

ioniques, il nous a semblé pertinent dans ce qui suit de faire quelques rappels sur l'extraction par solvant.

1.6 Extraction liquide – liquide

1.6.1 Généralités

L'extraction par solvant est une technique séparative assez ancienne, considérée comme la seconde opération unitaire derrière la distillation. Cette technique de séparation est mise en œuvre dès lors que la distillation devient inappropriée. Dès les années 1930, on a assisté à l'apparition d'un nombre important de réalisations industrielles (Treybal, 1980). Dans l'étude et la conception d'un procédé d'extraction, il faut prendre en compte quatre principaux points :

- 1- l'équilibre entre phases, qui décrit la distribution des concentrations des substances à extraire entre les phases ;
- 2- les cinétiques d'extraction et de diffusion, qui dépendent de l'état initial du système, des caractéristiques physiques des fluides et des méthodes de mise en contact des phases ;
- 3- le bilan matière, qui décrit la quantité des différentes substances dans les phases au cours des différentes étapes du procédé ;
- 4- la capacité et la performance de l'équipement.

1.6.2 Coefficient de distribution ou de partage

En extraction, on met en contact un composé, appelé soluté, dissous dans un liquide, le diluant, et un tiers-corps, le solvant.

Le solvant solubilise préférentiellement le soluté mais non le diluant ; avec ce dernier il est réputé former deux phases liquides non miscibles (comme l'huile et l'eau), voire partiellement miscibles dans certains cas. En les mélangeant, on obtient un système instable qui se sépare spontanément en deux phases ; à l'équilibre on peut, après décantation, isoler les deux phases : l'extrait (riche en solvant et en soluté extrait) et le raffinat (riche en diluant et pauvre en soluté).

Chaque soluté (i) à extraire se partage entre les deux phases (1 et 2) ; le coefficient de distribution est défini par le rapport des concentrations du soluté dans chacune des phases.

On peut définir un coefficient de partage du soluté (i) entre la phase riche en solvant (extrait) et la phase riche en diluant (raffinat). Dans des conditions isothermes, le coefficient de partage (K) s'écrit :

$$K_i = \frac{C_{i,1}}{C_{i,2}} \quad (1.21)$$

$C_{i,1}$: concentration en soluté dans le solvant.

$C_{i,2}$: concentration en soluté dans le diluant.

Les concentrations peuvent être exprimées dans l'échelle massique, volumique, ou molaire.

On peut favoriser sélectivement le passage d'un soluté d'une phase dans l'autre, par exemple de la phase aqueuse à la phase organique, en ajustant la composition de l'une ou l'autre des solutions. Le soluté peut ensuite être de nouveau extrait par une solution aqueuse de composition différente.

Dans notre cas d'étude, la répartition à l'équilibre d'un soluté entre phase coacervat et phase diluée s'apparente à la répartition rencontrée en extraction classique qui vient d'être rappelée. Le coacervat peut être assimilé à la phase solvant (1), la phase diluée peut être assimilée au raffinat (2). On parle alors d'**extraction à deux phases aqueuses**.

Dans ces conditions, si l'on revient à la définition du coefficient de partage (1.21), on a alors :

$K > 1 \quad \log K > 0$: le soluté est dit lipophile (hydrophobe).

$K < 1 \quad \log K < 0$: le soluté est dit hydrophile.

1.6.3 Diagramme triangulaire

Lorsque la température est constante, un diagramme plan est suffisant pour illustrer le système ternaire, on utilise alors les coordonnées triangulaires, ce qui a l'avantage de conserver la symétrie entre les trois titres molaires des constituants A (diluant), S (solvant) et B (soluté). Le triangle peut être soit équilatéral (Fig. 1.15) soit rectangle.

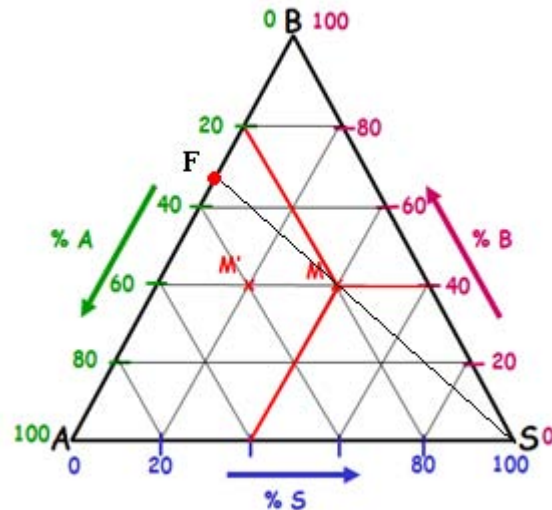


Figure 1.15 : Représentation d'un système ternaire dans un triangle équilatéral

Considérons un système ternaire A-S-B, représenté sur la figure 1.16. Si on part d'une solution d'alimentation "F", du soluté "B" dans le diluant "A", et si on ajoute du solvant "S", on arrive à un mélange de composition globale représentée par exemple par les coordonnées du point "M". Le rapport de la quantité de solvant ajouté à la quantité de solution initiale est donné par le rapport FM/MS (règle du bras de levier). Le raffinat R et l'extrait E sont situés sur l'isotherme de solubilité (binodale), qui délimite deux zones à l'intérieur du triangle : la région monophasique au-delà de l'isotherme et la région diphasique à l'intérieur de la courbe. Les compositions à l'équilibre sont directement lues pour R et E sur les côtés du triangle. Comme dans les cas des systèmes binaires, le rapport ME/MR donne les quantités relatives des phases R et E, à l'équilibre.

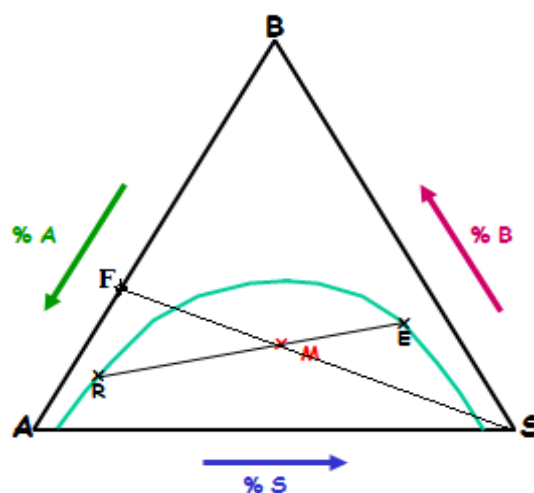


Figure 1.16 : Représentation d'un contact entre phases et de l'équilibre pour un système ternaire

1.6.4 Principe de l'extraction liquide – liquide

1.6.4.1 Modes de mise en contact

Les différents modes de mise en contact entre phases sont les suivants.

a) Contact simple

Un contact simple correspond à un seul étage théorique (qui correspond à l'équilibre entre phases, voir plus loin). Ceci peut se faire de différentes manières : soit en discontinu, par exemple en mélangeant intimement alimentation et solvant dans une cuve pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre de partage du soluté entre extrait et raffinat soit atteint ; soit en continu, en faisant circuler l'alimentation et solvant dans le même appareil, la longueur de celui-là étant suffisante pour qu'en sortie la phase extrait et raffinat aient atteint l'équilibre thermodynamique.

b) Contacts multiples à courants croisés

Il s'agit de réaliser plusieurs contacts, donc plusieurs étages théoriques. Dans ce cas, après le 1^{er} étage, le raffinat devient l'alimentation d'un second étage, dans lequel il est à nouveau mélangé avec du solvant frais. Cette opération peut être répétée autant de fois que nécessaire pour parvenir à la spécification désirée sur le raffinat final. En pratique, cette méthode est plus souvent réalisée à l'échelle de la paillasse qu'industriellement, dans la mesure où elle met en jeu de grandes quantités de solvant.

c) Contacts multiples à contre-courant

On fait circuler à contre-courant l'alimentation et le solvant, les phases riches (extrait et alimentation) se croisant à une extrémité, les phases pauvres (solvant et raffinat) se croisant à l'autre. C'est la méthode la plus efficace sur le plan de la séparation et la plus économe sur le plan de la quantité de solvant.

1.6.4.2 Notion d'étage théorique

Par définition, un appareil ou une portion d'appareil est assimilé à un étage théorique, si l'extrait, E, et le raffinat, R, résultant du contact entre le courant d'alimentation, F, et le solvant, S, sont à l'équilibre thermodynamique (Fig. 1.17). Le concept d'étage théorique permet la transposition aux opérations continues des résultats obtenus avec des opérations en discontinu.

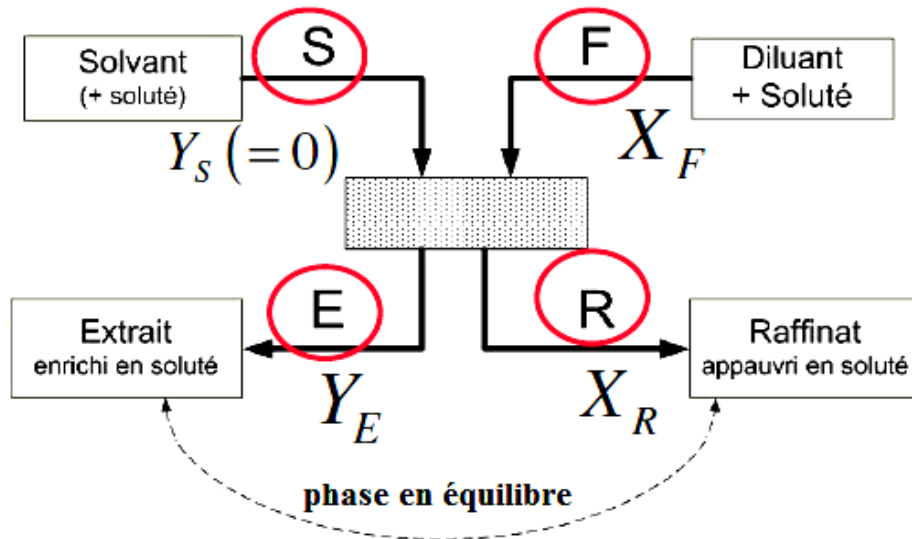


Figure 1.17 : Etage théorique. Phases E et R en équilibre thermodynamique

Les concentrations en soluté sont exprimées par les rapports massiques (ou molaires) X_F (soluté/diluant) et Y_S (soluté/solvant) (pour un solvant pur : $Y_S = 0$).

La solution F peut contenir un peu de solvant S et le solvant S peut renfermer de faibles quantités résiduelles.

L'extraction à un seul étage présente l'inconvénient de laisser dans le raffinat une quantité plus ou moins importante du composé à extraire. Il convient donc de répéter l'opération autant de fois que nécessaire, en recontactant le raffinat avec une nouvelle quantité de solvant, et ainsi de suite jusqu'à épuisement « complet » du raffinat (contacts multiples ou croisés conduisant à la réalisation d'un nombre n d'étages théoriques).

1.6.4.3 Efficacité d'un étage et facteur d'extraction

Le facteur d'extraction (ϵ) est défini par le rapport suivant :

$$\epsilon = \frac{\text{quantité de soluté dans la phase extrait}}{\text{quantité de soluté dans la phase raffinat}} \quad (1.22)$$

Un facteur d'extraction ϵ égal à zéro signifie que le soluté n'a pas été extrait par le solvant et ϵ tendant vers ∞ signifie que tout le soluté a été extrait par le solvant. Il est aisé de montrer que le facteur d'extraction est aussi le produit du coefficient de distribution K (massique) par le rapport des volumes des phases extrait, "V", et raffinat, "v", encore appelé taux de solvant (Alders, 1959) :

$$\epsilon = \frac{KV}{v} \quad (1.23)$$

L'autre facteur important est la fraction de soluté qui n'a pas été extraite, 'φ' :

$$\varphi = \frac{1}{\varepsilon + 1} \quad (1.24)$$

Ces deux facteurs ε et φ peuvent être utilisés pour le calcul du nombre d'étages 'n' d'un procédé donné, si on considère que le facteur d'extraction est constant pendant le procédé. Par exemple, nous donnons les solutions analytiques obtenues dans le cas de phases diluées (solutions de Kremser) :

Courants croisés

$$n \ln (1 + \varepsilon) = \ln \frac{X_F - Y_s/K}{X_n - Y_s/K} \quad (1.25)$$

Contre-courant

$$n \ln \varepsilon = \ln \left[\frac{X_f - Y_s/K}{X_n - Y_s/K} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{1}{\varepsilon} \right] \quad (1.26)$$

Ou

$$n = \frac{X_f - X_n}{X_n - Y_s/K} \quad \text{pour } \varepsilon = 1 \quad (1.27)$$

Dans les formules précédentes, X_F , X_n , Y_s désignent respectivement les compositions en soluté de l'alimentation, du raffinat, et de l'extrait.

1.6.5 Les tensioactifs en extraction liquide-liquide

Le caractère amphiphile (hydrophile-lipophile) des tensioactifs les rend très utiles dans de nombreux domaines et dans de multiples opérations et procédés. Les applications des tensioactifs dans des opérations unitaires pour des séparations industrielles, ainsi que dans la protection de l'environnement, ont fait l'objet de nombreux travaux (Rosen, 1987 ; Scamehorn et Harwell, 1989 ; Canselier et al., 1995 ; Canselier et al., 2007).

L'extraction liquide-liquide est un exemple d'application des tensioactifs dans les opérations unitaires. Selon le type de tensioactif et la façon de l'utiliser, on distingue quatre principaux procédés : l'extraction par membrane liquide, l'extraction par les micelles inverses, l'extraction par microémulsion, et l'extraction par point de trouble, dite par coacervat.

1.6.5.1 Extraction par membrane liquide

Les procédés à membrane liquide ont été longtemps considérés comme une technologie prometteuse pour remplacer les membranes de polymère (Scamehorn et Harwell, 1988). Les membranes liquides étaient réalisées sous forme de films minces supportés, pouvant être adaptés à chaque cas spécifique. Pour maintenir l'intégrité de l'émulsion durant le procédé d'extraction, la phase membrane contenait généralement des tensioactifs, additifs comme agents solubilisants (Gum et al., 1988).

L'extraction est réalisée par la diffusion du composé (i) de la phase (1) à travers la membrane liquide vers la phase (2) qui renferme le composé (i) en faible concentration.

Le fait de ne pas avoir à disperser le solvant d'extraction dans la phase d'alimentation rendait la séparation ultérieure des phases plus aisée. Mais se posaient alors ensuite des questions délicates de maintien de la surface d'échange entre phases et de la stabilité des films liquides supportés, qui ont fait qu'il n'y a pratiquement pas eu de réalisations industrielles de ce mode de contact.

1.6.5.2 Extraction par micelles inverses

Pour ce procédé, il est impératif de connaître la structure et la concentration du tensioactif, la nature de la phase organique, ainsi que le pH et la concentration de l'électrolyte dans la phase aqueuse, qui sont des paramètres clés dans la détermination de l'importance de la solubilisation. Une variation des paramètres du système doit permettre une solubilisation sélective du soluté en question (Scamehorn et Harwell, 1988 ; Hatton, 1989). L'application principale de cette méthode a concerné l'extraction des protéines.

1.6.5.3 Extraction par microémulsion

Une microémulsion est par nature un système thermodynamiquement stable. Elle consiste en un mélange homogène d'huile et d'eau stabilisé par un ou plusieurs agents tensioactifs (Hoar et Schulman, 1943 ; Bowcott et Schulman, 1955). La microémulsion est caractérisée par une aire interfaciale très développée entre les domaines d'huile et d'eau, une faible tension interfaciale vis-à-vis des « vraies » phases aqueuses ou organiques, et une grande capacité de solubilisation. Toutes ces propriétés rendent les microémulsions très spécifiques.

Les applications industrielles des micro-émulsions se sont multipliées au cours des 40 dernières années, suite à une compréhension accrue de la formation, de la stabilité et du rôle

de l'architecture moléculaire du tensioactif, comme dans la mise au point de formulations telles que des huiles lubrifiantes (Gusi et al., 1997) ou dans l'exploitation de la microémulsion en tant que solvant à pseudo-phase-unique ou comme solvant à deux phases (Winsor, 1948) :

- type I : le tensioactif est de préférence soluble dans l'eau et on obtient une microémulsion huile-dans-l'eau (H / E) (Winsor I). La phase aqueuse riche en tensioactifs coexiste avec la phase huileuse en excès où le tensio-actif est présent en tant que monomères à faible concentration.

- type II : l'agent tensioactif est essentiellement dans la phase huile et on obtient une microémulsion eau-dans-huile (E / H). La phase huileuse riche en tensioactif coexiste avec la phase aqueuse en excès pauvre en tensioactif (Winsor II).

- type III : un système triphasé où une phase riche en tensioactif coexiste en phase intermédiaire avec la phase huileuse pauvre en tensioactif et l'excès d'eau (Winsor III ou phase médiane microémulsion).

- type IV : une solution à phase unique (isotrope) micellaire, qui se forme lors de l'addition d'une quantité suffisante de composé amphiphile (tensioactif plus alcool).

Selon le type de tensioactif et la nature de l'échantillon, les types I, II, III ou IV se forment préférentiellement, le type dominant étant lié à l'arrangement moléculaire à l'interface comme le montre la Figure 1.18. Dans le système à trois phases, la microémulsion intermédiaire M est en équilibre à la fois avec l'excédent d'huile (O) et l'excédent d'eau (W).

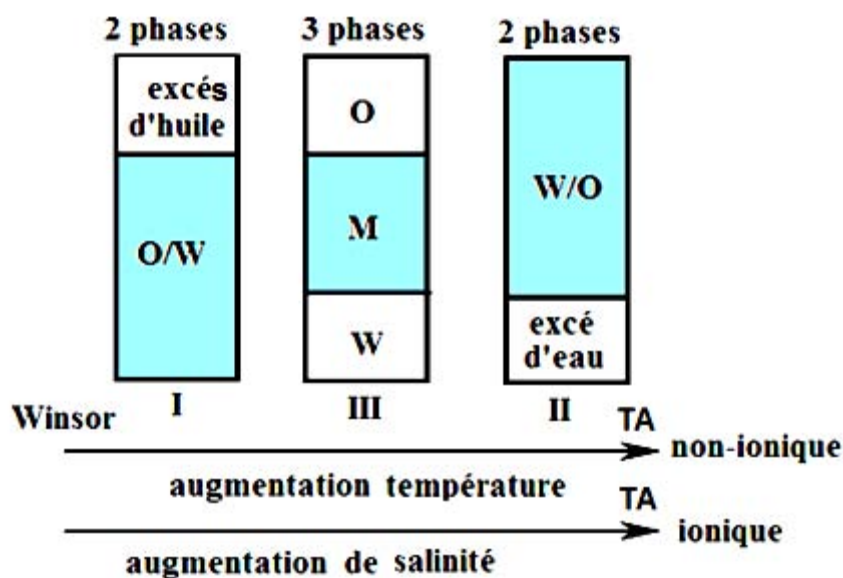


Figure 1.18 : Classification de Winsor et ordre des phases des microémulsions selon la température ou la salinité pour le tensioactif non ionique et ionique respectivement

1.6.5.4 Extraction par point de trouble

Cette méthode analytique a été utilisée initialement par Watanabe et Tanaka (1978) pour l'extraction d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses après addition d'un tensioactif non ionique et d'un agent chélatant approprié.

L'extraction par point de trouble a été améliorée par de nombreux chercheurs qui ont trouvé en cette opération de nombreux avantages (Hinze, 1992 ; Akita et Takeuchi, 1996).

Cependant un nombre limité de travaux ont été consacrés à l'étude des paramètres expérimentaux qui influencent le pouvoir d'extraction par point de trouble. Dans notre laboratoire, cette technique a néanmoins fait l'objet de nombreux travaux depuis une bonne dizaine d'années. On peut citer les travaux antérieurs de notre équipe de recherche, tels que la mise en œuvre d'un procédé adapté aux solutions phénoliques utilisant des alkylphénols éthoxylés (de Barros Neto, 1999), le traitement de solutions de phénol, d'alcool benzylique, d'effluents d'huiles de coupe minérales et d'encres de sérigraphie par des alcools éthoxylés (Haddou, 2003 ; Haddou et al., 2003) et l'extraction de polluants organiques dissous (phénol, alcools et amines aromatiques) à partir de solutions modèles par des alcools oxo éthoxylés, et de polluants métalliques solubles (Ni^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} , Cr^{3+}) ; c'est également à partir du traitement de solutions modèles par un mélange de tensioactifs non ionique (AE) et anionique (Duarte, 2005), qu'a été dévoilé un intérêt particulier de cette technique.

1.6.6 Les appareils industriels

L'extraction par solvant est une opération qui repose sur deux phénomènes successifs qui sont la mise en contact intime entre phases suivie de la séparation, ces deux mécanismes étant parfaitement antagonistes. En effet, la séparation s'avèrera d'autant plus difficile que la qualité de la dispersion liquide sera grande.

Tout appareil doit donc satisfaire à certaines conditions :

- Permettre une dispersion liquide de qualité (bon mélange entre phases),
- Permettre l'obtention de deux phases limpides (phénomène de séparation),
- Atteindre et assurer l'épuisement demandé (phénomène de transfert),
- Obéir à certaines contraintes particulières : coût, rapidité de passage, résistance à la corrosion, régularité de marche, etc.

Parmi les nombreuses technologies développées, on trouve :

- **le mélangeur-décanteur.** Cette technologie sépare physiquement les deux

mécanismes antagonistes de mélange et de séparation dans deux chambres distinctes : une cuve agitée pour le mélange suivie d'une chambre de décantation, l'ensemble constituant une unité d'extraction. Les opérations peuvent être discontinues ou continues. On peut réaliser un fonctionnement à contre-courant sous la forme d'une batterie de mélangeurs-décanteurs, chaque unité pouvant en général être assimilée à un étage théorique. Cette technologie est bien appropriée aux opérations impliquant de forts débits à traiter ;

- **les appareils à force centrifuge.** La mise en contact et la séparation sont réalisées dans des appareils très compacts à l'aide de la force centrifuge. Dans ces conditions, les temps de contact sont très courts et ces technologies sont bien appropriées à des systèmes de phases difficiles à décanter par simple gravité ;

- **les colonnes à garnissages.** Le transfert de matière entre phases est ici amélioré grâce aux garnissages (anneaux Raschig, selles de BERL, INTALOX, garnissages structurés, disque-couronnes, etc.).

- **les colonnes à plateaux perforés.** La dispersion liquide est favorisée par le choix du dessin des plateaux perforés (nombre et taille des trous).

1.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions générales concernant la législation et les principaux procédés utilisés pour la décontamination des eaux industrielles. Puis nous avons mis l'accent sur les notions fondamentales relatives aux tensioactifs et à leur utilisation, notre intérêt se portant en particulier sur la solubilisation micellaire et l'extraction par point de trouble.

De plus, nous avons cité quelques généralités concernant l'extraction liquide-liquide, et passé brièvement en revue les différents appareillages utilisés pour réaliser cette opération.

Afin de mieux comprendre et de maîtriser ces nouveaux systèmes (eau/tensioactifs), il est nécessaire d'utiliser différents appareillages et méthodes pour décrire le procédé d'extraction par point de trouble.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire les moyens et les méthodes développés dans ce travail.

CHAPITRE 2

MOYENS ET METHODES

2 MOYENS ET METHODES

Dans ce chapitre nous nous proposons de passer en revue les solutés, les tensioactifs et les réactifs, ainsi que tous les appareils et techniques expérimentales utilisés au cours de cette thèse, afin de caractériser les systèmes de phases et les procédés étudiés.

2.1 Solutés étudiés

2.1.1 Les polluants organiques de notre étude

Le travail effectué durant cette thèse peut être vu comme une contribution à l'étude du traitement des eaux polluées par des polluants organiques modèles tels que :

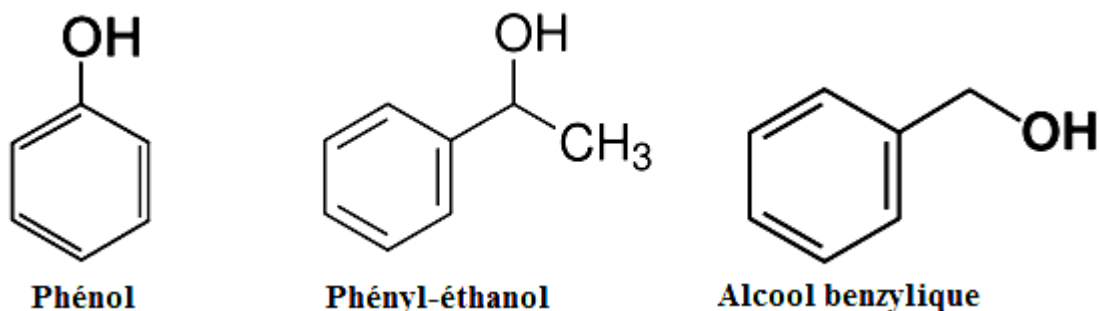


Figure 2.1 : Schéma des polluants organiques

- Phénol (C₆H₅OH)

Les phénols sont largement présents dans différents effluents industriels (Moussavi et al., 2009) ; ils sont utilisés pour la fabrication de produits tels que les résines synthétiques, les colorants, certains produits pharmaceutiques, pesticides, parfums, lubrifiants, ou huiles essentielles ainsi que dans la composition de solvants. Le principal d'entre eux est le phénol (acide phénique, acide carbolique ou hydroxybenzène, C₆H₅OH). Ce polluant a été choisi comme modèle dans ce travail d'une part en raison de sa toxicité, et d'autre part, parce que ce polluant est très répandu dans plusieurs rejets industriels.

Le phénol se présente à température ambiante sous la forme d'un solide cristallin, blanc à rose pâle. Son point de fusion est de 41°C, sa température d'ébullition est de 182°C sous 1 atm (Verschueren, 1996) ; c'est un acide relativement hydrosoluble : sa solubilité dans l'eau est de 82,8 g/L à 25°C (Carey, 1990 ; March, 1992) ; sa tension de vapeur est égale à 47 Pa à 20°C (Dean, 1985) ; son pKa est égal à 9,99 (Dean, 1985) ; son coefficient de partage octanol/eau (exprimé par log P) vaut 1,46 (Fujita et al., 1964) ou 1,5 (Sangster, 1989). D'après Rubalcaba et al. (2007), les pays européens rejettent en moyenne 1,3 t/an de composés phénoliques dans les eaux résiduaires de l'industrie avec une concentration importante de phénol. Ces rejets peuvent atteindre une concentration de 4 g/L dans les effluents d'usines à gaz, de 1 à 2 g/L dans les eaux de gaz à four à coke et de plus de 10 à 15 g/L dans les eaux d'extinction d'ateliers de transformation de lignite (Moamer, 2011).

Le traitement des effluents aqueux contenant du phénol peut se faire selon deux types de procédés. Les techniques destructives les plus utilisées sont soit les réactions d'oxydation (Balaji et al., 2007 ; Matta et al., 2008), dont l'inconvénient majeur réside dans la formation de boues, soit les réactions photo-catalytiques (Kidak et Ince, 2007 ; Melero et al., 2007) qui présentent une limitation car elles ne permettent pas de traiter des concentrations en phénol supérieures à 200 mg/L, soit encore les réactions biologiques (Moussavi et al., 2009 ; Hadj Salah, 2012). Le procédé d'adsorption (Khalid et al., 2004 ; Adak et Pal, 2006 ; Mukherjee et al., 2007 ; Mohanty et al., 2008 ; El-Amin Ahmed Adam et Hani Al-Dujaili., 2013 ; Mohamed et al., 2011), les séparations par membrane telles que la pervaporation (Hao et al., 2009) ou l'ultrafiltration (Lazarova et Boyadzhieva, 2004 ; Zeng et al., 2008) ne sont pas capables de traiter de grands débits, notamment en raison de l'apparition de phénomènes de colmatage ou d'augmentation de la résistance au transfert de matière. L'extraction par membrane liquide permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en phénol supérieure à 3 mg/L (Alexandrov et al., 2000 ; Jiang et al., 2003 ; Li et al., 2004 ; Palma et al., 2007).

- 1-phényléthanol (C₆H₅CHOHCH₃)

Le 1-phényléthanol est un liquide peu volatil, difficilement inflammable et incolore avec une odeur fleurie, il est faiblement soluble dans l'eau ; sa température de fusion est de 20°C, sa température d'ébullition 203-205°C, sa pression de vapeur de 10 Pa à 20 °C, le coefficient de partage octanol/eau (log P) est de 1,42. Le 1-phényléthanol est utilisé pour la production de styrène. Ce produit peut être brûlé dans un incinérateur chimique équipé d'un

système de postcombustion et d'épuration (Paavola et al., 2004). Sa toxicité CL50 pour le poisson (*Leuciscus idus*(Ide)) est de 345 mg/L sous 48 h.

- alcool benzylique ($C_6H_5CH_2OH$)

L'alcool benzylique est un alcool aromatique avec une chaîne latérale saturée, sa température de fusion est de $-15^{\circ}C$, sa température d'ébullition $205^{\circ}C$, sa solubilité dans l'eau est de 40 g/L à $25^{\circ}C$, $pK_a = 15,40$, tension de vapeur de 13,2 Pa à $20^{\circ}C$, coefficient de partage entre l'octanol/eau égal à 1,1. Il s'oxyde lentement en aldéhyde benzylique ; ce composé est modérément inflammable, sa température d'auto inflammation est de $436^{\circ}C$; c'est un solvant pour vernis, peintures, et encres ; il intervient largement en synthèse organique (Chen et al., 2007). Sa toxicité CL50 pour le poisson (*Lepomis macrochirus*) est de 10 mg/L sous 96 h.

2.1.2 Les électrolytes

- Le plomb (II)

Le plomb fait partie de la catégorie des métaux lourds fréquemment rencontrés dans les systèmes naturels. L'exploitation minière, la métallurgie, les activités de fabrication et de recyclage, et, dans certains pays, la poursuite de son usage dans les peintures ou l'essence sont des sources importantes de contamination de l'environnement.

Plus des trois-quarts de la consommation mondiale de plomb s'expliquent par la fabrication des batteries plomb-acide pour les véhicules motorisés. En 2007, sa consommation a atteint 8 millions de tonnes grâce au marché asiatique. Le plomb est également utilisé dans de nombreux autres produits (Figure 2.2).

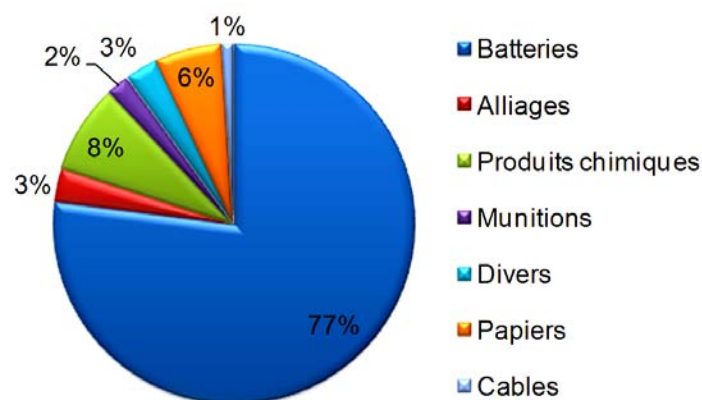


Figure 2.2 : Utilisation du plomb dans le monde en 2007 (Delsol, 2008)

Le développement de nouvelles techniques ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et ceux de la santé publique ont conduit à la diminution ou à l'arrêt de l'utilisation du plomb dans certaines applications (canalisations d'eau, soudure, pigments dans les peintures, additifs dans l'essence, gaines des câbles et pesticides). En France sa substitution totale est appliquée depuis le 2 janvier 2000 suite à la directive européenne du 13 octobre 1998 qui proscrit, sauf exception, l'usage du plomb dans les carburants à compter du 1^{er} janvier 2000.

L'eau de mer contient de très faibles quantités de plomb (2-30 ppt). En moyenne les rivières en contiennent entre 3 et 30 ppb. On peut aussi en retrouver des traces dans l'eau potable quand elle est acheminée dans des canalisations encore en plomb ou soudées avec ce métal. Une grande partie du plomb que l'on trouve sur le marché mondial est aujourd'hui issue du recyclage. Ce métal peut provoquer de graves problèmes de santé (saturnisme) dans l'organisme humain, car après certaines expositions il diffuse pour atteindre le cerveau, le foie, les reins et les os. Il est stocké dans les dents et les os, où il s'accumule au fil du temps. Pour évaluer l'exposition humaine, on mesure généralement la concentration en plomb dans le sang. L'exposition au plomb causerait 143 000 décès par an, principalement dans les régions en développement. Le comportement de ce métal dans les milieux environnementaux a été largement décrit et étudié (Jaworski, 1978 ; Adriano, 1986 ; Bodek et al., 1988 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; McBride, 1994 ; Davies, 1995 ; Bourrelier et Berthelin, 1998). Comme il est considéré comme un métal toxique, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a établi en 1995 une limite légale de 50 ppb dans l'eau, qui a été réduite à 10 ppb en 2010. En France, les sols pollués par le plomb sont évacués vers des décharges quand les volumes ne sont pas importants.

Le nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, +99%, ALFA (AESAR)) se présente sous forme de cristaux blancs ou incolores, d'odeur alcoolique un peu piquante, désagréable à forte concentration. Son seuil olfactif se situe, selon les expérimentateurs, entre 0,8 et 15 ppm. Sa solubilité à 20°C est de : 520 g/L dans l'eau ; 1 g / 2 500 mL dans l'éthanol ; 1 g / 75 mL dans le méthanol.

- Le molybdène (VI)

Le molybdène est un métal blanc, argenté et très dur, mais plus mou et plus malléable que le tungstène. Scheele l'a découvert en 1778. Il a été souvent confondu avec du minerai de graphite. Il a un haut module d'élasticité et seuls le tungstène et le tantale, des métaux plus

aisément disponibles, ont des points de fusion plus élevés. C'est un agent d'alliage valable, car il contribue à la trempabilité.

Les concentrations en molybdène dans les végétaux dépendent de l'espèce et des caractéristiques du sol. Généralement, des concentrations plus élevées sont trouvées dans les feuilles des légumes, alors que les racines présentent des concentrations plus faibles. Les concentrations en molybdène chez les animaux sont généralement faibles. Chez l'homme, l'apport journalier en molybdène est estimé entre 100 et 500 μg (Friberg, 1979).

Généralement, la concentration en molybdène dans les eaux de surface varie de 0,024 à 2 $\mu\text{g/L}$ (Copeland et Ayers, 1972 ; Horne, 1978), elle peut atteindre 1 mg/L (Forstner, 1981). La forme anionique (MoO_4^{2-}) est la plus fréquente, néanmoins, sous conditions réductrices, le molybdène change son état de valence et diverses formes chimiques peuvent alors apparaître. Sous conditions alcalines, le molybdène est généralement absorbé par les sédiments ou les matières en suspension (Hood, 1972 ; Kabach et Runnels, 1980).

Le molybdate de sodium (Na_2MoO_4 , 98%, Sigma Aldrich) se présente sous forme d'une poudre blanche de masse molaire de 205,94 g/mol ; sa T° fusion est de 687°C . Sa solubilité dans l'eau est de 840 g/L à 20°C .

2.1.3 Les tensioactifs étudiés

2.1.3.1 Tensioactifs non ioniques

Des échantillons réalisés avec différents tensioactifs commerciaux non ioniques issus de différentes familles ont été comparés entre eux, afin de choisir le tensioactif le mieux approprié à notre procédé d'extraction. Il faut préciser que ces tensioactifs ont dans un premier temps été choisis pour leur caractéristique de biodégradabilité. Les tensioactifs envisagés, sont : les non ioniques Simulsol SL 26C (alkylpolyglucoside), Simulsol SL 40C (alkylpolyglucoside), Simulsol NW 342 (Oxo-alcool C10 éthoxylé propoxylé), Simulsol P4 (C_{12}E_4 commercial), les amphotères Amonyl 675 SB (Cocamidopropylhydroxysultaïne) et Amonyl 380 BA (cocoamidopropylbétaïne) qui nous ont tous été fournis gracieusement par la société SEPPIC, et les Tergitol 15-S-7 (alcool secondaire polyéthoxylé, de formule moyenne $\text{C}_{11-15}\text{H}_{23-31}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, avec $x = 7$) et 15-S-9 (id. avec $x = 9$), fabriqués par Dow Chemical et provenant de chez Sigma Aldrich.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la température de trouble des tensioactifs. En effet, nous nous sommes fixés arbitrairement une température de procédé inférieure à 40°C, pour rester dans des gammes de température facilement accessibles.

De fait, cette contrainte a éliminé d'entrée les Amonyl, qui sont difficilement dissous, voire insolubles dans l'eau à température ambiante. En revanche, les Simulsol présentent de nombreux avantages, dont leurs propriétés de micellisation, d'adsorption ou de solubilisation mais aussi des avantages non négligeables tels que leur faible coût et leur biodégradabilité. C'est pourquoi leurs applications sont de plus en plus nombreuses et variées.

Le Simulsol SL 26C est un tensioactif extrêmement visqueux, qui ne se dissout pas bien. En effet, comme pour les Amonyl, des dépôts solides se forment au fond des échantillons. On observe, même à température ambiante, l'apparition de 3 phases instables (photo ci-dessous). C'est-à-dire que dès que l'échantillon est déplacé, on remarque que des amas de particules se mettent en mouvement dans la solution. Ce résultat est le même pour le Simulsol SL 40C.

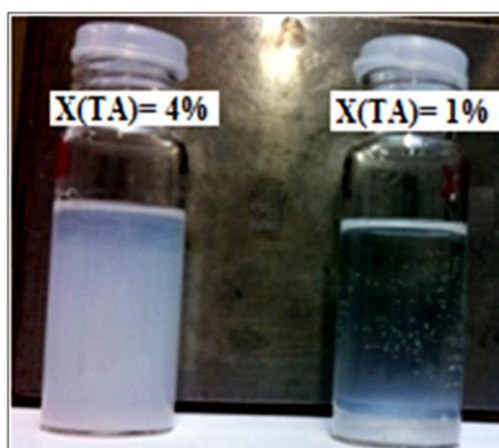


Figure 2.3 : Simulsol SL 26C

Le Simulsol NW 342 ($C_{10}H_{21}-(O-CH_2-CH_2)_3 - (O-CH_2-CH(CH_3))_4 - (OCH_2-CH_2)_2-OH$) est un tensioactif très intéressant pour l'extraction des solutés organiques (Duarte, 2005). L'introduction de groupes propoxylés offre une très grande flexibilité car l'oxyde d'éthylène conduit à des produits hydrophiles (solubles dans l'eau) alors que l'oxyde de propylène conduit à des composés hydrophobes (insolubles dans l'eau). De plus, la température de trouble du Simulsol NW 342 est relativement faible, aux alentours de 25°C à 1% mass. Cette température reste très raisonnable pour un procédé d'extraction, et en outre, l'apparition de deux phases (Figure 2.4) survient au bout d'une vingtaine de minutes approximativement. Nous avons donc décidé de sélectionner ce tensioactif.

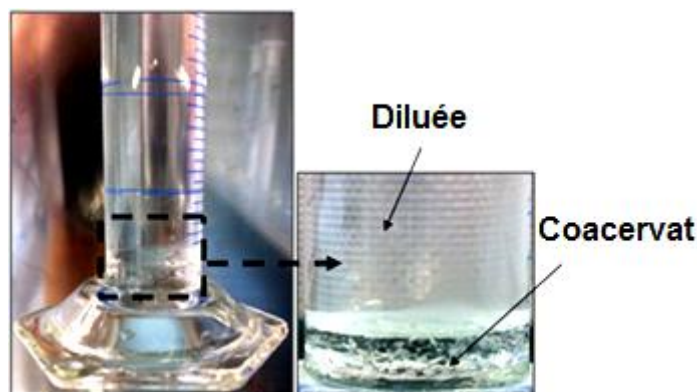


Figure 2.4 : Simulsol NW342

Le Simulsol P4 ($C_{12}E_4$ commercial) a une température de trouble très basse ($6^{\circ}C$). C'est-à-dire qu'à la température ambiante, il est déjà trouble. Cela constitue en soi une qualité indéniable si on souhaite procéder à l'extraction à température ambiante. En se référant aux travaux de Dong et Hao (2010), nous avons retenu ce tensioactif pour l'extraction du plomb.

Le Tergitol 15-S-9 a été étudié par de nombreux chercheurs. Sa température de trouble est très élevée, par exemple $62^{\circ}C$ à une concentration de 6% (Swe et al., 2003 ; Li et al., 2009). En conséquence, nous n'avons pas retenu ce tensioactif pour la suite de notre travail.

Le Tergitol 15-S-7 ($C_{11-15}H_{31}-(O-CH_2-CH_2)_7-OH$) appartenant à la même famille a aussi été abondamment étudié. (Li et al., 2004) ont relevé une température de trouble autour de $41 - 42^{\circ}C$. Ces températures sont beaucoup plus faibles que celles trouvées pour le Tergitol 15-S-9. Li et Chen (2003) ont aussi étudié l'effet du SDS (Dodécylsulfate de sodium) sur sa température de trouble et pour une concentration de 0,1% en SDS, la température de trouble était de l'ordre de $50^{\circ}C$. A l'inverse, il est également possible de diminuer la température de trouble par l'ajout de sels.

2.1.3.2 Tensioactifs ioniques

Dans le but d'opérer des extractions en milieux électrolytiques, il convient de former des micelles mixtes ionique-non ionique. Cette voie doit pouvoir constituer une alternative intéressante à l'emploi d'agents complexants, en général coûteux et nocifs pour l'environnement. Le tensioactif non ionique sert comme constituant de base afin d'obtenir une séparation de phases aisée à température de trouble modérée, tandis que le tensioactif ionique doit permettre la formation d'agrégats micellaires aptes à complexer les cations ou les anions métalliques par le biais d'interactions électrostatiques. Pour complexer les cations

métalliques, nous avons choisi comme tensioactif anionique le dodécylsulfate de sodium (SDS). Ce tensioactif est un excellent agent moussant, dispersant et détergent. Il avait été choisi lors des travaux réalisés par Duarte (2005) pour complexer les ions métalliques et il avait conduit à de bonnes performances d'extraction.

Pour complexer les anions tels que le molybdate, nous avons aussi besoin d'avoir recours à un tensioactif cationique. Le choix s'est porté sur le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou bromure de cétrimonium (CTAB). Ce tensioactif a été utilisé pour l'extraction de l'ADN (Murray et Thompson, 1980) et aussi pour l'extraction des ions métalliques.

2.1.3.3 Régénération du tensioactif non ionique

En ce qui concerne les tensioactifs non ioniques, des chercheurs de notre laboratoire (De Barros Neto et al., 1999 ; Haddou et al. 2003 ; Duarte et al., 2005) ont obtenu dans le passé de bons résultats dans le cas d'une régénération après extraction de solutés organiques. Nous avons donc adopté la même procédure. La régénération se fera en deux étapes :

- la première étape est la dés extraction du soluté solubilisé dans les micelles, elle est souvent réalisée par une nouvelle étape d'extraction à l'aide d'un réactif chimique, respectivement acide ou basique, consistant à faire ressortir le soluté, respectivement basique ou acide, du coacervat. Le soluté présent à nouveau dans une phase aqueuse (de faible volume) peut ensuite être détruit ou récupéré pour le système industriel concerné ;

- dans la seconde étape, le tensioactif doit passer par une unité de reconditionnement qui le ramène aux spécifications physico-chimiques optimales avant la réutilisation dans une nouvelle opération d'extraction.

Il convient de préciser que le pH est un facteur clé de la régénération car l'extraction du soluté dépend de sa forme ionisée et donc du pH.

2.1.4 Composés et solvants

Les composés et les solvants employés dans cette étude sont les suivants :

- le chlorure de sodium (NaCl), Merck,
- l'acétonitrile (CH₃CN), Merck (pour CLHP),
- le méthanol (CH₃OH), Merck (pour CLHP),

L'eau déminéralisée a été utilisée dans tous les cas, sauf pour les analyses par CLHP réalisées avec de l'eau ultra-pure.

2.2 Les techniques d'analyse et de séparation

2.2.1 Analyse structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de détermination des structures moléculaires reposant sur la réponse des noyaux atomiques à l'action combinée d'un champ magnétique statique et d'un champ magnétique oscillant (appelé champ radiofréquence (RF), car il oscille à des fréquences dans le domaine des fréquences radio).

La RMN est tout à fait adaptée à la caractérisation des agents tensioactifs non ioniques et même à des mélanges d'agents tensioactifs. La RMN est utilisée pour déterminer les proportions des parties hydrophile et hydrophobe dans un échantillon de tensioactif non ionique raisonnablement pur et concentré (Schmitt et al., 1990).

Dans notre laboratoire, les spectres RMN sont réalisés à l'aide d'un équipement **Bruker AVANCE 300** (figure 2.5), avec un aimant activement blindé (Ultra Shield), muni d'une sonde directe QNP ^1H - ^{13}C - ^{31}P - ^{19}F , un régulateur BCU 05 entre (-20°C et + 150°C) à $\pm 0,1^\circ\text{C}$, un évaporateur à Azote (Cooling Unit) (jusqu'à -80°C).



Figure 2.5 : Photo d'équipements (RMN) LGC-ENSIACET (Blanco, 2012)

A titre d'exemple, 60 mg de Simulsol NW342 peuvent être dissous dans 0,5 mL de chloroforme deutéré (CDCl_3) ; les expériences sont réalisées à 283,2K et 308,2K. Même si la plupart des tensioactifs non ioniques sont solubles dans l'eau deutérée, ce n'est pas nécessairement le solvant qui fournit le plus d'informations pour les travaux de RMN du proton, en partie à cause de la formation de micelles qui se produit dans l'eau. En général, la RMN du proton est suffisante pour déterminer la nature de l'agent tensio-actif et sa composition relative en groupements EO et PO. Le rapport EO / PO est aisément déterminé par RMN du proton, souvent dans CDCl_3 (ASTM, 1916 ; Zgoda, 1988).

. Dans le cas d'un d'alcool éthoxylé, la mesure du rapport de l'aire relative aux protons méthyliques à celle relative aux protons méthyléniques permet le calcul de la longueur d'une chaîne alkyle linéaire ou le degré de ramification d'une chaîne de longueur connue. Le rapport des longueurs de chaîne des portions hydrophobe et hydrophile peut être facilement déterminé (Penney, 2005). La RMN du ^{13}C est nécessaire pour obtenir des informations plus précises (Gronski et al., 1991). Elle sert également à indiquer si la structure de bloc est celle d'un copolymère ou est hétérogène. Elle peut distinguer les copolymères séquencés PO-EO-PO et EO-PO-EO (Vonk, 1976). Les mesures ont été grandement améliorées grâce au développement et l'utilisation d'instruments à champ magnétique plus élevé, ce qui donne une plus grande résolution du déplacement chimique (Halmo et al., 1986 ; Heatley et Scott., 1988).

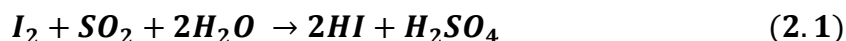
Les spectres de RMN de ^1H du simulsol NW342 présentent trop de superpositions de raies (PO sur la chaîne alkyle) et (PO sur EO) pour que cela soit exploitable.

En ce qui concerne la RMN de ^{13}C , les analyses montrent qu'à l'exception de 2 CH, l'ensemble des raies sont attribuées. Notons que le spectre est compatible avec un mélange C10 linéaire - alcool isodécyclique. La partie hydrophile montre bien l'existence de groupements EO et PO. En moyenne, il semble y avoir un nombre plus élevé de groupement EO que PO par chaîne. Les chaînes sont terminées par un groupement EO (Annexes 1-11).

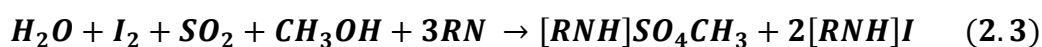
2.2.2 Séparation et dosage

2.2.2.1 Dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fischer

Cette technique est une méthode de titrage qui utilise le principe de l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau. Il s'agit de la même réaction que celle du dosage iodométrique du dioxyde de soufre dans l'eau :



En 1935, Karl Fischer décrit un nouveau procédé pour le titrage de l'eau qui utilise la même réaction mais dans un solvant non aqueux. Cependant, afin de déplacer l'équilibre vers la droite, il faut neutraliser les acides iodhydrique et sulfurique ainsi formés. La pyridine fut, à l'origine, choisie comme base permettant cette neutralisation. Plus tard la diéthanolamine puis l'imidazole l'ont remplacé. Des études récentes ont permis de montrer que le méthanol, qui est le solvant le plus employé, participe à la réaction. La réaction de Karl Fischer peut être décrite par les deux réactions suivantes :



Il s'agit donc d'une oxydation du dioxyde de soufre par l'iode dans une solution de méthanol contenant une base de type R-N. R-N désigne la base utilisée, ici l'imidazole.

La solution de Karl Fischer utilisée est un mélange d'iode, de dioxyde de soufre et d'imidazole, dissous dans l'éther monoéthylique du diéthylène glycol. La réaction se fait en présence de méthanol. Le titrage peut être réalisé par volumétrie ou par coulométrie.

Dans la méthode volumétrique, une solution de Karl Fischer contenue dans une burette est ajoutée jusqu'à saturation. La quantité d'iode convertie est déterminée à partir du volume de solution iodée Karl Fisher versé. Des électrodes en platine permettent la détection du point d'équivalence (brusque variation de tension aux bornes des électrodes).

Dans le protocole coulométrique, l'iode participant à la réaction est généré directement dans la cellule de titrage par une oxydation électrochimique de l'iodure jusqu'à ce que de l'iode en excès soit détecté.

Il faut savoir que nos résultats sont basés sur l'analyse de la phase diluée (raffinat), vu la complexité que pose l'analyse de la phase coacervat (extrait). Nous avons voulu par cette technique de dosage obtenir la concentration en eau dans cette phase pour confirmer au mieux le bilan matière après extraction, sachant que la composition de la phase diluée est parfaitement connue ; ce dosage représente donc une simple vérification.

L'appareil utilisé est le DL38 Mettler Toledo (Figure 2.6) :

- gamme de dosage : de 100 ppm à 100%,
- condition d'analyse : température ambiante,
- réactifs: 'Hydranal water standard 1,00', 'Hydranal water standard 10,0', Hydranal 1 composant (composite 5 pour dosage de H₂O de 0,1 à 100% ou composite 2 pour dosage de H₂O de 100 ppm à 0,1%), Méthanol rigoureusement anhydre.



Figure 2.6 : Schéma de l'appareil Karl Fischer

2.2.2.2 Dosage des espèces métalliques par ICP (Torche À Plasma)

Dans notre laboratoire, la torche à plasma (ICP) est un spectrophotomètre Jobin Yvon – Ultima 2R (Figure 2.7),

L'ICP une technique d'analyse élémentaire qui peut détecter des traces de métaux lourds. Elle utilise un plasma à couplage inductif comme source d'ionisation. Le plasma est obtenu par application d'un champ magnétique sur un gaz qui circule à l'intérieur d'une bobine d'induction. La spectrométrie d'émission atomique repose sur l'étude des photons émis lors de la désexcitation d'électrons entre un état de forte énergie et un état de plus faible

énergie, et de la transition entre les deux niveaux d'énergie ; il en résulte une émission d'une raie de longueur d'onde λ . L'intensité d'une raie d'émission est proportionnelle au nombre d'atomes introduits dans la source excitatrice.



Figure 2.7 : Photo de l'ICP

Avant introduction dans l'ICP et analyse, il est nécessaire que l'échantillon subisse une attaque acide. Pour cela, 2 mL sont prélevés dans l'échantillon (phase diluée), puis 8 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés à 5 mL de HNO_3 à 67 % (massique), pendant 2 heures à 95°C pour le plomb et pendant 1 heure à 120°C pour le molybdène. Etant donné que les seuils de détection de la spectrométrie d'émission induite par plasma sont de l'ordre du ng/L (seuils bien inférieurs aux concentrations de nos échantillons), nos mesures ont toujours pu être réalisées avec un grand degré de précision.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions d'exploitation fixe suivantes :

- puissance plasma: 1000W
- vitesse de la pompe péristaltique : 20 tr / min
- débit de gaz plasma : 12 L / min
- débit de gaz auxiliaire 0,1 L / min
- $\lambda_{\text{Pb}} = 220 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Mo}} = 202 \text{ nm}$.

2.2.2.3 Chromatographie

➤ Colonne et éluant

La chromatographie (découverte en 1903 par M. Tswett) est l'une des techniques les plus employées dans les laboratoires d'analyses chimiques. Elle permet la séparation, l'identification et le dosage de composés chimiques dans un mélange. Les évolutions techniques récentes des appareils HPLC ont permis d'atteindre une grande vitesse de séparation, un abaissement du seuil de détection, une utilisation à haute température, une précision du volume d'injection et une grande fiabilité. Le schéma d'une chaîne HPLC complète est représenté sur la figure 2.8.

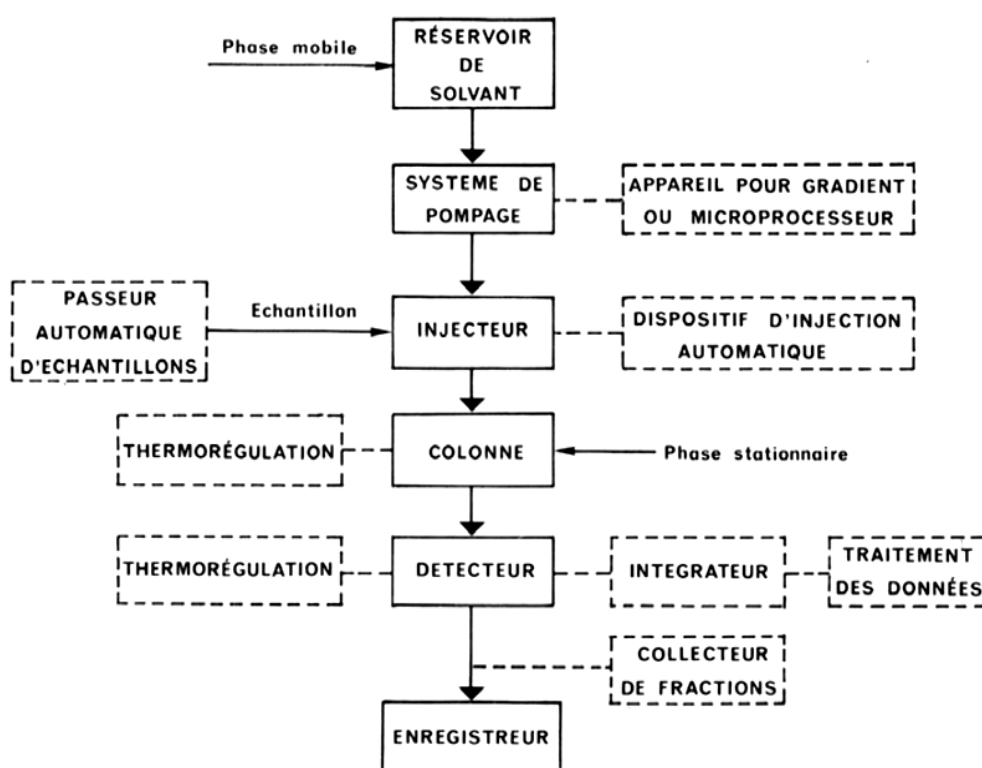


Figure 2.8 : Les constituants d'une chaîne HPLC standard

Les analyses de nos solutés organiques (C_6H_5OH , $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5CH(CH_3)OH$) ont été effectuées dans un système à polarité de phases inversée (phase stationnaire apolaire, phase mobile polaire) dans les conditions suivantes : colonne PRONTOSIL EUROBOND C18, $5,0\mu m$, éluant H_2O/CH_3CN , 75/25 (vol), débit $1 mL/min$ et longueur d'onde du détecteur (UV) de $260 nm$.

Ces conditions n'ont pas été identiques dans le cas des concentrations très faibles en soluté pour lesquelles la limite de détection était atteinte. C'est pourquoi de nouvelles

conditions de travail ont été mises en œuvre : colonne PRONTOSIL EUROBOND C18, 5.0 μ m, éluant : (A) Eau + 0,1% acide formique (vol), (B) Méthanol+ 0,1% acide formique (vol),

Gradient : 0 - 20 min 30%-90% de (B) avec un débit de 0,5 mL/min et une longueur d'onde du détecteur (UV) de 280 nm, le système étant maintenu à une température de 40°C.

➤ Spectromètre UV-visible

Afin de conforter les résultats obtenus par HPLC aux faibles concentrations en solutés, nous avons utilisé un spectromètre (Figure 2.9), d'une gamme de fonctionnement entre 200-900 nm avec un simple faisceau et d'une précision de ± 2 nm. Cet appareil mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (2.5)$$

A_{λ} : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité),

C : concentration (mol/L),

l : épaisseur de la cuve (cm),

ε_{λ} : le coefficient d'extinction molaire ($\frac{l}{mol.cm}$).



Figure 2.9 : Photo du Spectromètre (Ultrospec 1000, Pharmacia)

➤ **Détecteur à Diffusion de Lumière (DDL)**

Contrairement aux solutés organiques, nos tensioactifs non ioniques ne peuvent pas être analysés par un détecteur UV car la molécule d'alcool polyéthoxylé ne contient aucune insaturation (double ou triple liaison), et donc absorbe peu le rayonnement UV. En conséquence, l'analyse de ce genre de tensioactif s'effectue avec un autre détecteur qui est le Détecteur à évaporation et Diffusion de la Lumière (DDL 31, EUROSEP Instruments, Figure 2.10). Sachant que la molécule de tensioactif est assez lourde (masse molaire NW342 = 560 g/mol et 515 g/mol pour le Tergitol 15-S7), elle est peu volatile ; les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes : éluant H₂O/CH₃CN, 20/80 (vol), débit 1mL/min (Mourey et Oppenheimer, 1984 ; Bear, 1988 ; Miskiewicz, et Szymanowski, 1996).

Les trois paramètres qui permettent l'optimisation de la sensibilité de ce détecteur sont le débit de l'air dans le nébulisateur, la température de l'évaporateur et le gain du photomultiplicateur. Durant l'analyse, la pression de l'air était égale à 1,5 bar, la température de l'évaporateur de l'ordre de 55°C et le gain du photomultiplicateur de 400.

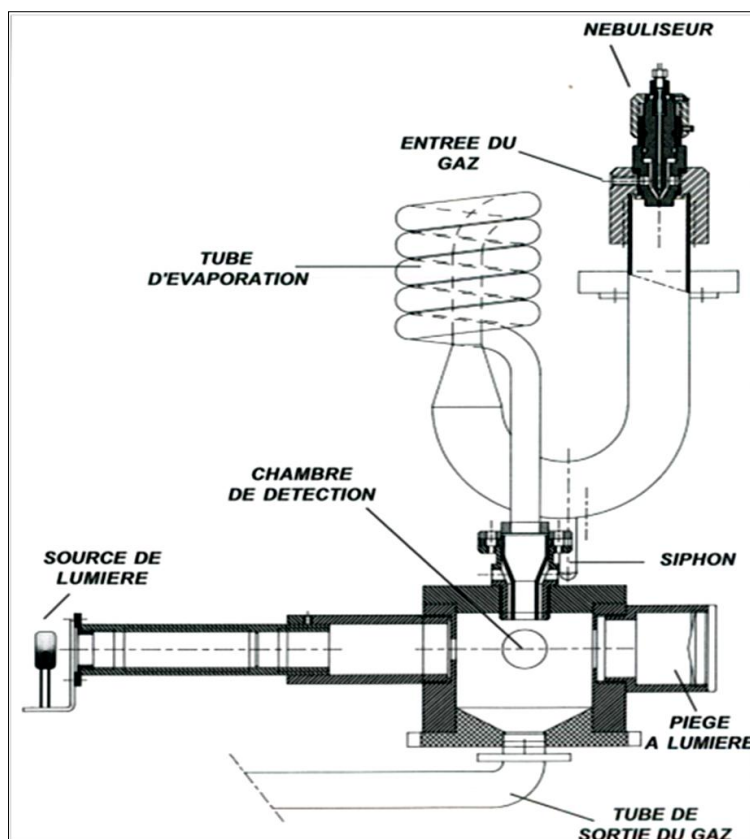


Figure 2.10 : Schéma général du détecteurs DDL31

2.2.3 Propriétés physiques des systèmes

2.2.3.1 Mesure d'indice de réfraction / Réfractomètre

La Figure 2.11 représente le schéma descriptif du réfractomètre employé dans notre étude (le réfractomètre ATAGO NAR-3T, Japon). Il permet de mesurer les indices de réfraction des liquides pour la 'raie D' du sodium (n_D) dans une gamme comprise entre 1,3000 et 1,7100.

L'indice de réfraction d'un milieu transparent dépend de la longueur d'onde de la lumière et de la température.

L'appareil se compose d'un prisme mobile d'éclairage, d'un prisme réfracteur fixe sur lequel on dépose une goutte du liquide (ou un peu de solide), d'un miroir mobile permettant de renvoyer les rayons limites parallèlement à l'axe d'une lunette fixe composée d'un objectif, d'un réticule et d'un oculaire. Un prisme compensateur mobile autour de l'axe de la lunette permet d'éliminer les irisations quand on opère en lumière blanche (Ernst, 1874 ; Culmman, 1901).

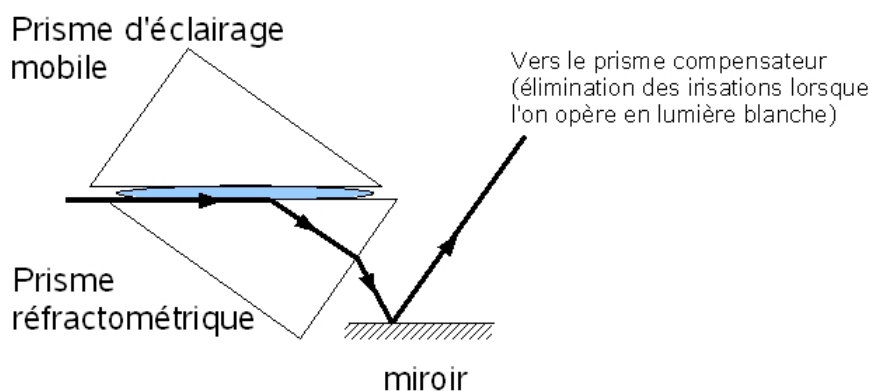


Figure 2.11 : Schéma du réfractomètre

L'indice de réfraction peut être calculé en appliquant la relation de Snell-Descartes :

$$n_1 \times \sin(\theta_1) = n_2 \times \sin(\theta_2) \quad (2.6)$$

Dans notre étude, la valeur de l'indice de réfraction de nos solutions de tensioactifs sera utilisée comme donnée d'entrée dans la mesure de la taille des micelles par le Zétasizer 3000.

2.2.3.2 Mesure de la masse volumique / densimètre

Le densimètre liquide DMA 38 Anton Paar (Figure 2.12) a été utilisé. Il fonctionne sur une plage de mesure de 0 à 3 g/cm³, l'incertitude de mesure est de l'ordre de 10⁻³ g/cm³, la température est comprise entre +15 et +40°C, le volume d'échantillon à l'intérieur de la cellule est de 0,7 mL environ.

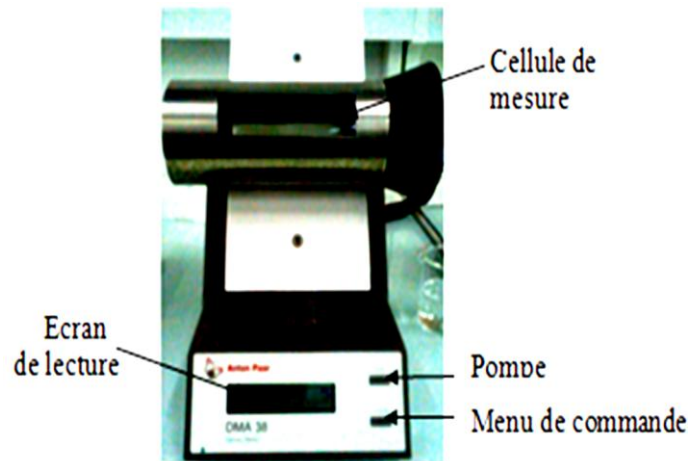


Figure 2.12 : Densimètre DMA38

La technique de densimétrie par tube vibrant met en œuvre un tube, fixe à une extrémité et soumis à une excitation magnétique constante à l'autre extrémité. La réponse du tube se mesure par une période d'oscillation. Ce dernier est fonction de la masse du tube contenant le fluide introduit. Une variation de la masse du fluide implique en conséquence une variation de la période mesurée. La caractérisation du comportement mécanique du tube en réponse à l'excitation permet de relier directement la densité du fluide à la période d'oscillation. (Kratky et al., 1966) proposent une relation simple entre la masse volumique du liquide et la période de vibration du tube de la forme :

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + V\rho}{K}} \quad (2.7)$$

Où

$$\rho = A \times \tau^2 - B \quad (2.8)$$

Avec A et B, constantes caractéristiques de l'appareil, $A = K/4\pi^2v$ et $B = m_0/V$; les tubes vibrants se sont principalement développés en utilisant deux fluides de référence : l'air et l'eau. La technique de mesure concerne des conditions de température et de pression fixes.

et :

τ : est la période d'oscillation du tube (s) ;

m_0 : est la masse propre du tube (kg) ;

V : est le volume interne du tube (m^3) ;

K : représente la constante de raideur du tube (assimilé à un ressort) (N/m).

A partir des années 1990, de nombreux travaux ont été consacrés à la mesure de la masse volumique de mélanges de natures très variées et ont conduit au développement de nombreux appareils avec différentes améliorations et une précision accrue (Galicia-Luna et al., 1994 ; Bouchot et Richon, 2001).

2.2.3.3 Mesure de la tension superficielle / tensiomètre

Nous avons eu recours au Tensiomètre GBX (3S) (Figure 2.13), afin de déterminer la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif, le but étant de déterminer la concentration micellaire critique (CMC).

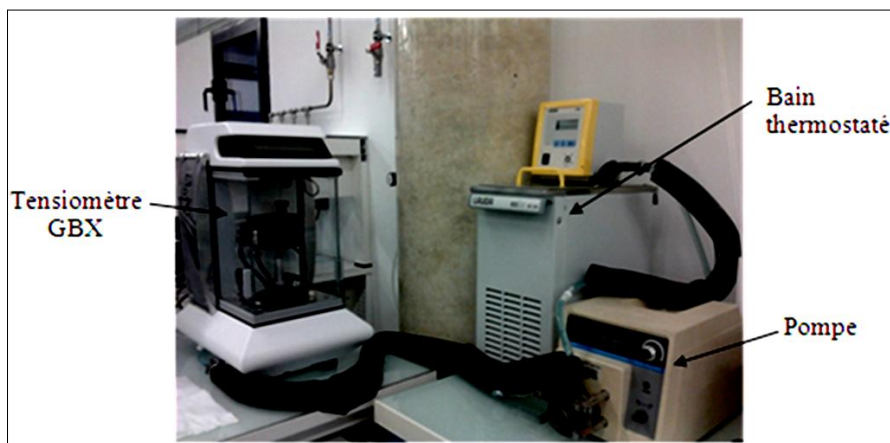


Figure 2.13 : Appareil de mesure de la tension superficielle

Le tensiomètre est muni d'une lame de Wilhelmy en platine, d'un capteur de température qui fonctionne entre -50°C et $+120^{\circ}\text{C}$ suivant l'application, la régulation de température étant effectuée par un cryostat. La mesure de la tension superficielle par arrachement de lame correspond à la mesure de la force verticale qu'exerce la surface du liquide sur le corps de mesure. Le tensiomètre dispose à cet effet d'un mécanisme actionné à la main qui permet au liquide étudié de se déplacer vers le haut ou vers le bas sans vibration. La force maximale est obtenue par un déplacement lent de la plate-forme mobile après que le contact a été établi avec la surface.

On tire la plaque hors du liquide, mesurant ainsi la force exercée. La valeur de la force est détectée juste avant que le ménisque ne se détache. La valeur de la force divisée par la largeur de la plaque donne la valeur de la tension superficielle, exprimée en mN m^{-1} .

2.2.3.4 Mesure de viscosité/ Rhéomètre

La viscosité est une propriété qui joue un rôle fondamental dans certains processus physico-chimiques tels que le transfert de chaleur et le transfert de matière, impliqués dans tous les procédés (Sauceau et al., 2007). En outre, connaître la valeur de la viscosité est nécessaire pour la conception et l'optimisation de procédés tels que par exemple le moussage (Jacobsen et Pierick, 2001 ; Tomasko et al., 2009) ou la synthèse des nanoparticules.

Dans notre travail, on a eu recours au viscosimètre rotatif AR2000 à contrainte imposée fabriqué par TA instruments (Figure 2.14).

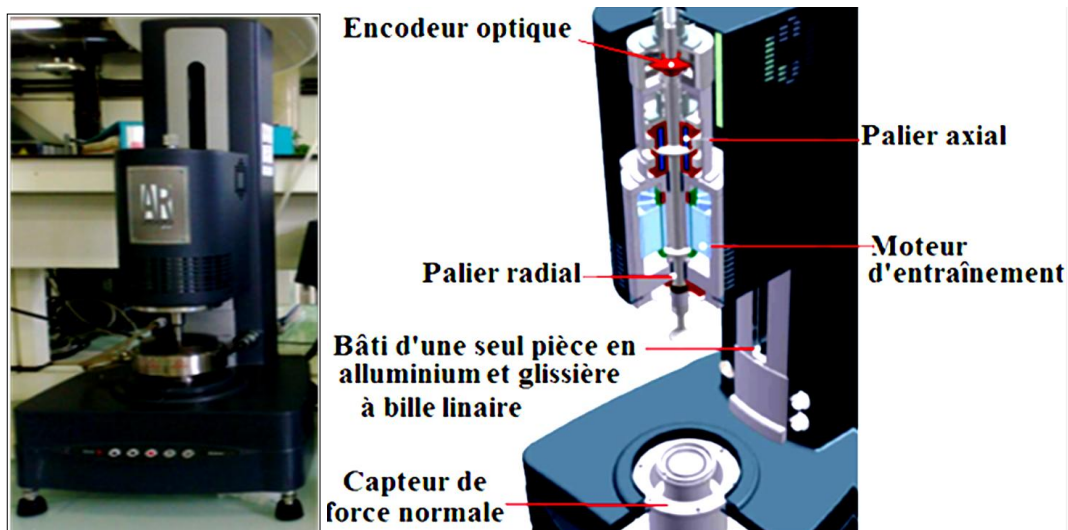


Figure 2.14 : Principaux composants du rhéomètre AR-2000

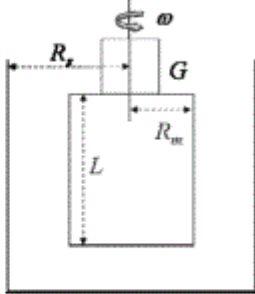
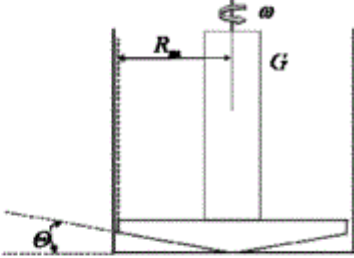
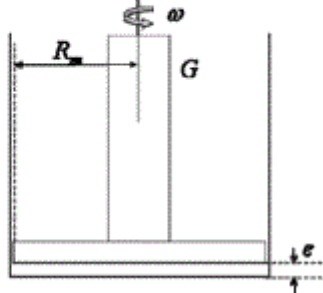
Le principe de fonctionnement de ce viscosimètre repose sur l'analyse du cisaillement d'un fluide entre deux surfaces : l'une est statique et l'autre mobile et tourne à une vitesse angulaire constante. Il existe trois catégories de viscosimètres rotatifs :

- les viscosimètres à cylindres coaxiaux, dits viscosimètres de Couette ;
- les viscosimètres cône-plan ;
- les viscosimètres plan-plan, dits viscosimètres à disque tournant.

Ces viscosimètres se différencient par leurs éléments mobiles : cylindres, cônes, disques. La viscosité est reliée au couple de torsion fournie à l'élément (G), à la vitesse

angulaire de l'élément mobile (ω), au rayon extérieur de l'élément mobile (R_m), au rayon intérieur de l'élément statique (R_s). Les expressions permettant de calculer la viscosité selon le type de mobile rotatif utilisé sont présentées dans le Tableau 2.1 (Mertsch et Wolf, 1994 ; Khandare et al., 2000 ; Flichy et al. 2003).

Tableau 2.1 : Caractéristiques des viscosimètres rotatifs

Viscosimètre rotationnel	Schéma	Expression de la viscosité	Références
Viscosimètre à cylindres coaxiaux		$\mu_f = \left(\frac{G}{2\pi L \omega} \right) \left(\frac{1}{R_m^2 - R_s^2} \right)$	Mertsch et Wolf (1994)
Viscosimètre cône-plan		$\mu_f = \frac{3G \cdot \theta}{2\pi R_m^3 \omega}$	Khandare <i>et al.</i> (2000) Flichy <i>et al.</i> (2003)
Viscosimètre plan-plan		$\mu_f = \frac{2G \cdot e}{\pi R_m^4 \omega}$	

Le rhéomètre AR2000 est un viscosimètre cône-plan. Les mesures ont été réalisées pour des solutions pures et diluées avec la configuration de cône-plan suivante : angle de cône égal à $1^\circ 59'$ et plan de 6 cm de diamètre. Les mesures de viscosité ont servi comme données d'entrée pour le Zétasizer 3000 dont l'exploitation nécessite la détermination de deux grandeurs (viscosité et indice de réfraction).

2.2.3.5 Mesure du point de trouble

Le point de trouble désigne la température à laquelle la phase unique, limpide, d'un mélange se trouble en raison de l'apparition d'une seconde phase. Ce trouble diminue la transmission

de la lumière. Le phénomène de trouble est réversible, les solutions retrouvent leur clarté quand la température est de nouveau abaissée au-dessous du point critique ou d'un point quelconque de la courbe de démixtion.

Ce phénomène peut être déterminé grâce à l'appareil à Point de Fusion, Point d'Ebullition et Point de Trouble (Mettler FP 900), (Diebold, 1996).



Figure 2.15 : Appareil à point de trouble

Cet appareil (Figure 2.15) se compose d'une unité de commande et d'exploitation, FP90, et de plusieurs cellules de mesure, FP81C, qui permet la détermination du point de trouble. La température des cellules est mesurée à l'aide d'un capteur de précision (sonde Pt100), intégré au corps du four et la vitesse de chauffe peut être définie par l'utilisateur.

Dans la partie inférieure on trouve une source lumineuse perpendiculaire à la cellule de mesure du point de trouble de façon à traverser l'échantillon (Figure 2.16). Quand la lumière traverse les trois cellules d'échantillon, elle est convertie par effet photoélectrique en signal électrique proportionnel à l'intensité transmise. Au fur et à mesure que la température dans les cellules augmente, la transmission de la lumière est continuellement mesurée. La transmission est définie comme le rapport du flux lumineux capté par la cellule photoélectrique au flux lumineux incident. Elle peut être mesurée sur l'ensemble du domaine visible ou autour d'une longueur d'onde donnée. La transmission s'exprime couramment en pourcentages :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.9)$$

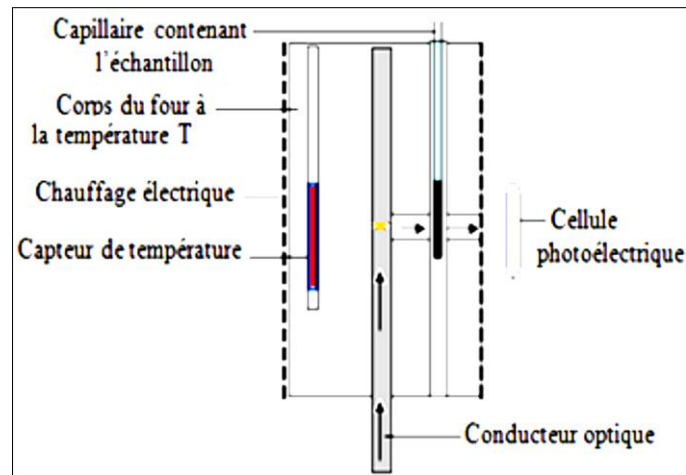


Figure 2.16 : Coupe schématique de la cellule de mesure du point de trouble

2.2.3.6 Turbiscan Lab Expert

Afin de suivre la cinétique de séparation et de clarification des phases (diluée et coacervat), nous avons choisi d'analyser nos échantillons par le Turbiscan Lab Expert (développé par la société Formulacion/ France, Figure 2.17).

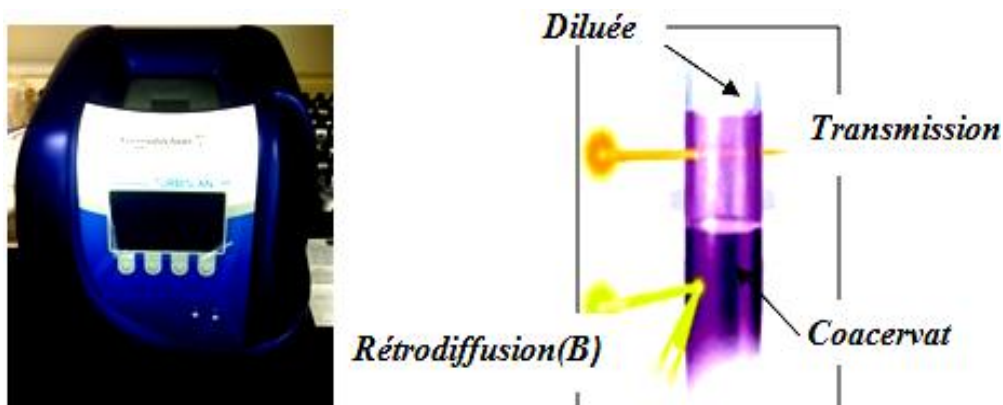


Figure 2.17 : Mesures optiques du Turbiscan Lab Expert

La diffusion multiple de la lumière fait intervenir deux grandeurs fondamentales : le libre parcours de transport et le libre parcours moyen des photons (Mengual et al., 1999 ; Buron et al., 2004 ; Teixeira da Silva de la Salles, 2004 ; Guide d'utilisation Turbiscan).

Le fonctionnement du Turbiscan repose sur la loi de Beer-Lambert qui donne une expression analytique du flux transmis par le Turbiscan mesuré en fonction du parcours moyen des photons :

$$T(l, ri) = T_0 e^{\left(-\frac{2ri}{l}\right)} \quad (2.10)$$

$$\text{Avec : } I(d, \theta) = \frac{2d}{3\phi Q_s} \quad (2.11)$$

où : (r_i) est le rayon interne de la cellule de mesure ; T_0 : le facteur de transmission de la phase continue ; d : le diamètre moyen des particules ; ϕ : la fraction volumique de phase dispersée ; Q_s : indice propre à l'appareil.

Une diode luminescente infra-rouge (longueur d'onde $\lambda = 0,88 \mu\text{m}$) éclaire le tube d'échantillon en verre, cylindrique à fond plat dont la hauteur est de 55 mm, selon une incidence proche de la normale et deux photo-détecteurs captent respectivement les flux lumineux rétrodiffusés sous un angle de 45° (par rapport au faisceau incident) et transmis sous un angle de 180° par la dispersion (Figure 2.18).

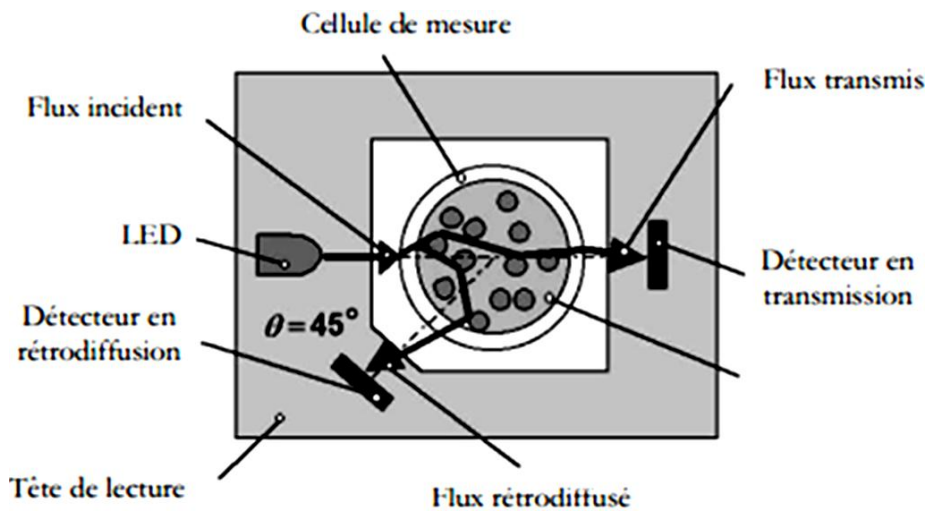


Figure 2.18 : Schéma du principe de mesure optique du Turbiscan - coupe transversale

Le Turbiscan fonctionne en mode balayage de bas en haut du tube. L'intervalle entre chaque mesure est programmable par l'utilisateur, et on parvient ainsi à faire deux balayages maximum par minute (Guide d'utilisation Turbiscan).

La Figure 2.19 illustre le profil de transmission obtenu par le Turbiscan pour un balayage de 20 heures correspondant au couple (T, X_{TA}) de la courbe de démixtion de l'un de nos tensioactifs. Il faut s'attendre à ce que la cinétique de séparation du tensioactif non ionique soit sensible aux facteurs externes (nature du tensioactif, électrolytes, température...etc.).

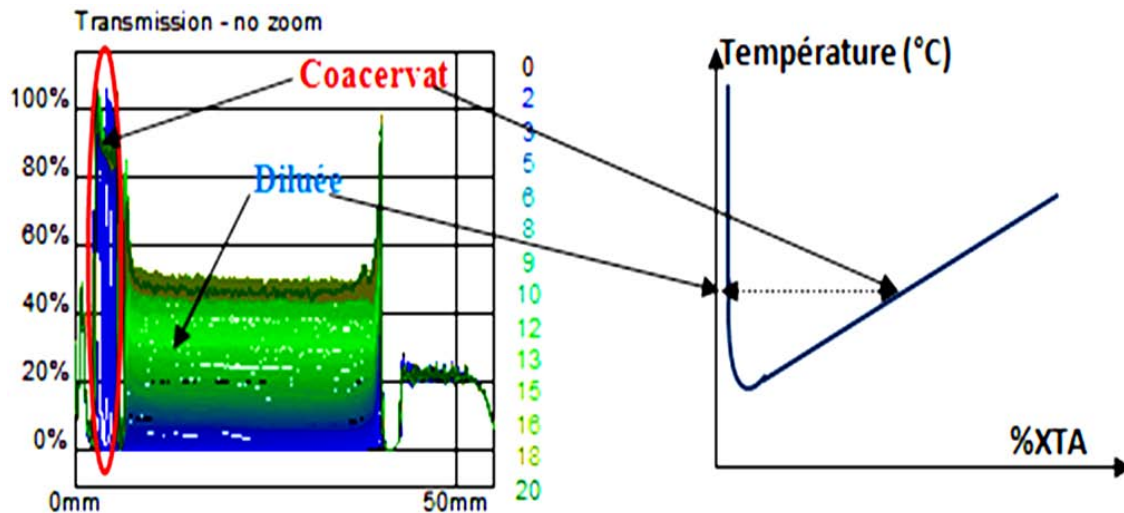


Figure 2.19 : Profil de transmission en fonction de la hauteur du tube

Le Turbiscan offre également la possibilité de mesurer la taille des particules (ou gouttelettes) dans l'échantillon. La vitesse ascensionnelle de gouttelettes est régie par la loi de Stokes dans le cas de dispersions diluées (Brochette, 1999) :

$$V = \frac{2 \Delta\rho g r^2}{9 \eta_c} \quad (2.12)$$

Dans les milieux concentrés, la vitesse de la sédimentation ou bien de crémage est dépendante de la fraction volumique, donc d'après la loi générale de sédimentation (loi de Stokes étendue aux dispersions concentrées) :

$$V(\phi, d) = \frac{|\rho_p - \rho_c| \times g \times d^2}{18 \times \nu \times \rho_c} \times \frac{[1 - \phi]}{\left[1 + \frac{4,6\phi}{(1 - \phi)^3}\right]} \quad (2.13)$$

où :

V = la vitesse de migration des particules (m.s^{-1}), g = constante gravitationnelle ($9,81\text{m.s}^{-2}$), ρ_c = densité de la phase continue (kg.m^{-3}), ρ_p = densité des particules (kg.m^{-3}), d = diamètre moyen des particules (μm), ν = viscosité dynamique de la phase continue (cP), ϕ = fraction du volume (sans unité).

Sachant que la rétrodiffusion et la transmission sont directement dépendantes du diamètre moyen des particules (d) et de leur fraction volumique (ϕ) (Snabre et Mills, 1994), on peut alors accéder à la taille moyenne des particules (gouttelettes) grâce aux profils donnés par le Turbiscan dans les différentes conditions de concentration et de température choisies pour l'étude cinétique.

2.2.3.7 Zêtasizer 300 (nanosizer)

Une caractéristique importante du mouvement brownien en Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS, pour Dynamic Light Scattering) réside dans le fait que les plus petites particules se déplacent plus rapidement que les plus grosses. La relation entre le coefficient de diffusion d'une particule et sa vitesse en raison du mouvement brownien est définie comme :

$$\frac{1}{\tau} = 2Dq^2 \quad (2.14)$$

Avec :

D : le coefficient de diffusion ;

q : le vecteur d'onde.

τ : le temps de relaxation.

L'équation de Stokes-Einstein permet alors d'obtenir le rayon hydrodynamique, R_H , des particules :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi D \eta_s} \quad (2.15)$$

Où :

k_B : désigne la constante de Boltzmann

η_s : la viscosité du fluide.

Le Zêtasizer NanoS (Malvern Instruments) est un appareil qui fonctionne par corrélation de photons en diffusion simple de la lumière (Figure 2.20). Le principe de cet appareil repose sur l'analyse du déplacement des particules, car la lumière diffusée va engendrer des zones claires et sombres (intensité variante). Le système Nano Zêtasizer mesure donc le taux de fluctuation de l'intensité. Ainsi, le traitement du signal lumineux récupéré en rétrodiffusion par le détecteur du Zêtasizer NanoS permet la détermination de la distribution de taille des particules.

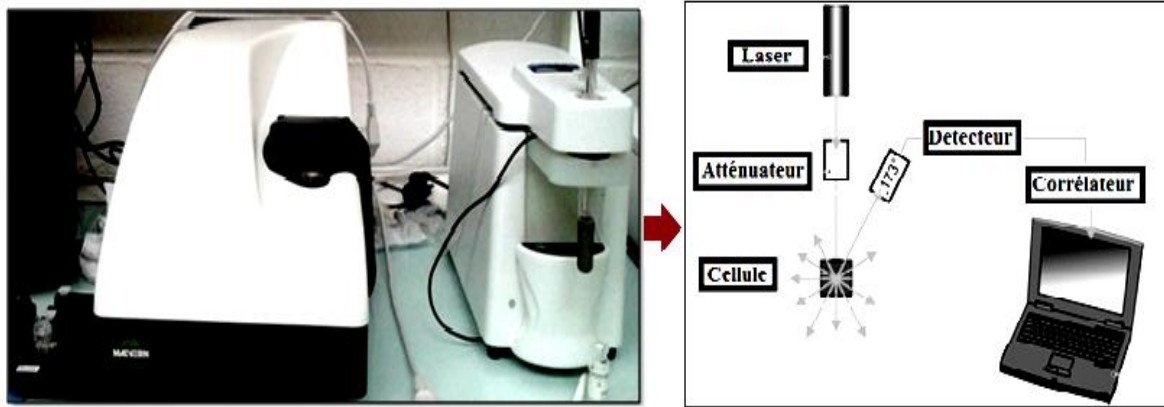


Figure 2.20 : Le Zétasizer Nano S (Malvern Instruments)

Pour une bonne mesure, il faut tenir compte des propriétés physiques de l'échantillon comme la taille des particules ou la concentration de l'échantillon. Le tableau 2.2 décrit les choix pour la préparation des échantillons.

Tableau 2.2 : Les conditions de mesures pour le Zétasizer Nano S

Taille de particule	Concentration minimale	Concentration maximale
< 10 nm	0,5 g/L	limitée par l'interaction de la matière de l'échantillon, l'agrégation, la gélification...
Entre 10nm et 100nm	0,1mg/L	5% mass. (si la densité égale 1g/cm3)
Entre 100nm et 1µm	0,01g/L (10^{-3} % mass)	1% mass. (si la densité égale 1g/cm3)
> 1µm	0,1g/L (10^{-2} % mass)	1% mass. (si la densité égale 1g/cm3)

Les mesures effectuées avec cet appareil avaient pour but de déterminer la taille des micelles, seules et mixtes par l'ajout d'un tensioactif ionique (SDS) pour voir l'effet sur l'évolution de la taille des micelles.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons voulu présenter de manière exhaustive l'ensemble des moyens et méthodes mis en œuvre dans notre travail de thèse.

Une des particularités de notre travail a été de sélectionner un panel de constituants représentatifs des pollutions (organiques ou minérales) rencontrées dans les effluents

industriels et de tensioactifs commerciaux non ioniques et ioniques (cationique et anionique) sans perdre de vue notre ambition de qualifier le procédé d'extraction par coacervat, objet de notre étude. La sélection a donc été guidée par cet objectif.

De même, nous avons été conduits à avoir recours à un très grand nombre de techniques de caractérisation, afin de disposer d'un maximum d'informations sur le comportement de nos systèmes de phases et sur leurs compositions respectives. Certaines mesures peuvent sembler redondantes, mais il n'en est rien. En effet, il a fallu redoubler d'effort, croiser les données entre elles de façon à conforter les résultats, du fait de notre choix délibéré, pour nous rapprocher de la réalité industrielle, d'opérer avec des tensioactifs commerciaux dont la composition n'est pas connue avec exactitude. Dans ces conditions, il convient d'avouer que parfois nous avons eu à faire face à certaines difficultés d'interprétation, voire à des incohérences dans les résultats, qui seront évoquées en annexe de ce manuscrit.

Dans le chapitre qui suit, nous allons revenir sur le phénomène du point de trouble selon un point de vue théorique en empruntant une approche thermodynamique de l'équilibre entre phases.

CHAPITRE 3

CARACTERISATION EXPERIMENTALE

DU SYSTEME

3 CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU SYSTEME

3.1 Introduction

L'extraction par point de trouble est basée sur les propriétés des systèmes eau/tensioactif non ionique alcoxylé et eau/polluant/ tensioactif non ionique alcoxylé. Il est donc nécessaire de définir en premier lieu les systèmes modèles à étudier (choix des polluants et des tensioactifs), puis de déterminer les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques qui vont décrire au mieux le comportement de ces différents systèmes. La cohérence entre les résultats expérimentaux et la littérature sera vérifiée.

L'effet d'additifs (électrolytes, alcools, tensioactifs ioniques et non ioniques...) sera illustré dans ce chapitre pour décrire le comportement du tensioactif dans des systèmes modèles plus complexes.

Le modèle thermodynamique de Flory-Huggins-Rupert, sera exploité aux fins de comparaison entre la courbe de démixtion expérimentale, caractérisant le tensioactif commercial, et celle obtenue grâce à ce modèle (tensioactif pur).

3.2 Propriétés surfaciques et thermodynamiques

Les mesures tensiométriques, à l'aide du tensiomètre présenté au chapitre 2 dans la section 2.2.3.3, permettent de tracer l'évolution de la tension superficielle des solutions aqueuses de tensioactif à trois températures différentes ; les courbes sont présentées en fonction du logarithme de la concentration massique en tensioactif (graphes γ -Log C), comme le montre la figure 3.1.

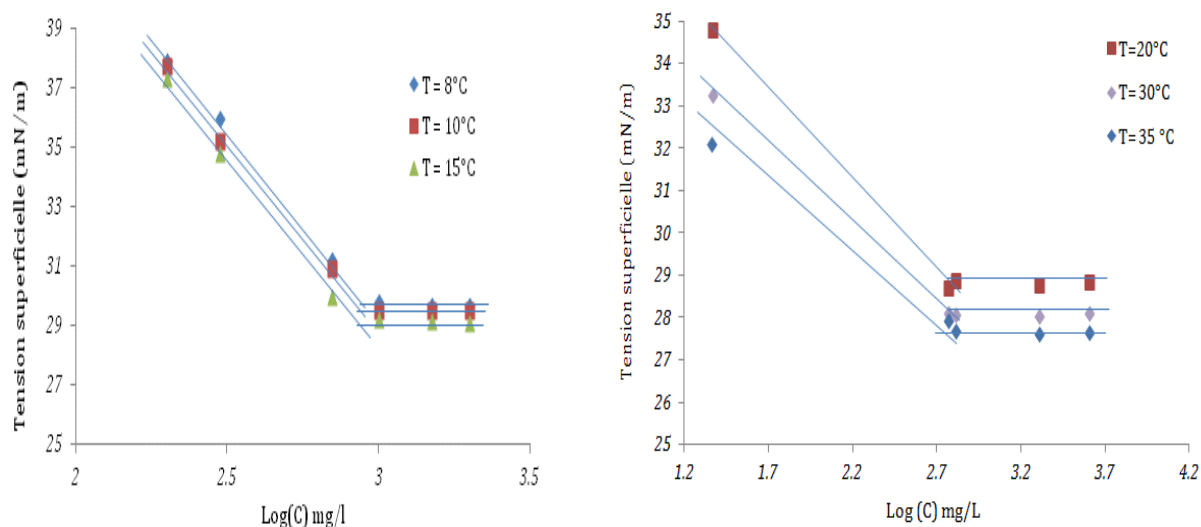


Figure 3.1 : Tension superficielle en fonction de log C : (a) Tergitol-15-S7 (b) Simulsol (Oxo-C₁₀E₃P₄E₂)

Ces courbes montrent classiquement d'abord une diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Et, au-delà d'une certaine concentration, la tension superficielle reste constante à une température donnée ; cette concentration n'est autre que la concentration micellaire critique, CMC (voir chapitre 1).

Il faut noter qu'une fois ajouté dans l'eau, le tensioactif occupe peu à peu l'interface (air/eau) et provoque une diminution de la tension superficielle. Ceci est dû à la nature amphiphile du tensioactif.

Les tableaux 3.1 et 3.2 rassemblent les propriétés surfaciques (excès superficiel (Γ_{\max}), aire minimale par molécule adsorbée (A_{\min}), concentration micellaire critique (CMC), tension superficielle (γ_{CMC}) et pression superficielle (Π_{CMC}) à la CMC du Simulsol NW342 et du Tergitol 15-S7, retenus dans ce travail, ainsi que les paramètres thermodynamiques (énergie libre de Gibbs, enthalpies et entropies de micellisation et d'adsorption), calculés à l'aide des équations (1.5, 1.7-1.11, 1.14-1.16).

Tableau 3.1 : Paramètres thermodynamiques du Simulsol NW342 à différentes températures.

Température (K)	Paramètres thermodynamiques										
	Γ_{max} (mol/m ²)	A_{min} (Å ²)	CMC*10 ³ (mol/L)	Π mN/m	γ_{CMC} mN/m	ΔG_{mic} (kJ/mol)	ΔH_{mic} (kJ/mol)	ΔS_{mic} (J/mol .K)	ΔG_{ads} (kJ/mol)	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔS_{ads} (J/mol .K)
280.15	2.50E-06	66.25	1.59	45.13	29.80	-20.33	8.73	103.76	-38.348	24.04	223
282.15	2.46E-06	67.48	1.55	44.62	29.60	-20.53	8.75	103.82	-38.674	24.16	223
287.15	2.45E-06	67.72	1.52	44.2	29.10	-20.95	9.19	105.01	-38.986	24.96	223

68

Tableau 3.2 : Paramètres thermodynamiques du Tergitol 15-S-7 à différentes températures.

Température (K)	Paramètres thermodynamiques										
	Γ_{max} (mol/m ²)	A_{min} (Å ²)	CMC*10 ³ (mol/L)	Π mN/m	γ_{CMC} mN/m	ΔG_{mic} (kJ/mol)	ΔH_{mic} (kJ/mol)	ΔS_{mic} (J/mol .K)	ΔG_{ads} (kJ/mol)	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔS_{ads} (J/mol .K)
292.15	1.08E-06	152.44	1.22	43.90	28.90	-21.84	2.54	83.46	-62.15	72.81	462
302.15	9.81E-07	169.09	1.11	43.15	28.00	-22.82	2.54	83.92	-66.77	72.81	462
307.15	9.40E-07	176.55	0.97	42.82	27.50	-23.55	2.55	84.98	-69.09	72.81	462

Il faut admettre que la structure générale des deux tensioactifs ne permet pas une réelle comparaison entre eux : en effet, le Tergitol 15-S-7 comporte une chaîne hydrophobe en C15 et sept unités oxyde d'éthylène et ne contient pas de groupe propoxylé, il est donc difficile de le comparer au Simulsol NW342 qui possède une chaîne carbonée plus courte (10 carbones), cinq unités oxyde d'éthylène et quatre unités oxyde de propylène

De manière générale, les groupements propoxylés augmentent la taille de la tête hydrophile du tensioactif, et introduisent surtout une contribution hydrophobe.

La valeur de la CMC décroît légèrement lorsque la température augmente. De nombreux chercheurs ont également observé ce résultat (Crook et al., 1964 ; Rosen, 1989 ; Chen et al., 1998 ; Van Os, 1998 ; De La Salles, 2004 ; Duarte, 2005). Cette diminution s'explique par la déshydratation de la tête hydrophile du tensioactif, ce qui favorise automatiquement le processus de micellisation.

A une température donnée, l'efficacité d'un tensioactif est donnée par la différence entre la tension superficielle du solvant (eau), γ_{eau} , et celle de la solution (eau + tensioactif micellisé), γ_{CMC} , soit Π_{CMC} . Plus cette valeur est importante, plus le tensioactif est efficace : le Simulsol NW342 est donc le plus efficace des deux. On peut également constater que l'élévation de température diminue légèrement la tension superficielle tandis que le tensioactif l'abaisse énormément sachant que la tension superficielle de l'eau pure est de 72,8 mN/m à 20°C.

Grâce à l'excès superficiel, il est possible d'accéder à l'aire occupée par un monomère à la surface (A_{min}). A partir de ce tableau, on observe, dans le cas du Simulsol NW342, un léger accroissement de l'aire minimale avec la température, par l'effet de l'agitation thermique (Rosen, 1989). Bien que le groupe propoxylé soit plus volumineux que le groupe éthoxylé, on remarque dans les tableaux 3.1 et 3.2 que la surface minimale par tête polaire du Tergitol 15S7 est plus grande que celle obtenue pour le Simulsol NW342. Cela est probablement dû à la partie hydrophobe plus importante pour le Tergitol 15S7.

Les paramètres répertoriés dans les tableaux 3.1 et 3.2 montrent que la micellisation est un phénomène thermodynamiquement spontané, du fait que l'enthalpie libre de micellisation est négative ($\Delta G_{\text{mic}} < 0$). L'enthalpie (ΔH_{mic}) est faiblement positive pour le Simulsol NW342 et le Tergitol 15-S-7. Le passage du monomère vers les micelles est principalement gouverné par le gain d'entropie (Sabag, 2000) ; l'entropie de micellisation (ΔS_{mic}) du Tergitol est plus faible que celle du Simulsol. Les valeurs de ces paramètres

thermodynamiques varient légèrement avec la température.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption sont plus élevés que les paramètres de micellisation et cela est valable pour les deux tensioactifs. En valeur absolue, il est clair que l'énergie d'adsorption est plus importante que l'énergie de micellisation, ($\Delta G_{\text{mic}} - \Delta G_{\text{ads}} > 0$), c'est-à-dire qu'à l'interface air-liquide, l'adsorption se produit pour une concentration en tensioactif plus faible que pour la micellisation (Treiner, 1989).

L'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) et l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) ont aussi des valeurs largement supérieures à leurs valeurs de micellisation, on observe que les valeurs de ΔH_{ads} sont positives et ne varient presque pas avec la température.

3.3 Binaires eau/tensioactif

3.3.1 Courbes de point de trouble

Dans un premier temps, les courbes de démixtion pour les systèmes binaires eau/tensioactif ont été tracées (Figure 3.2).

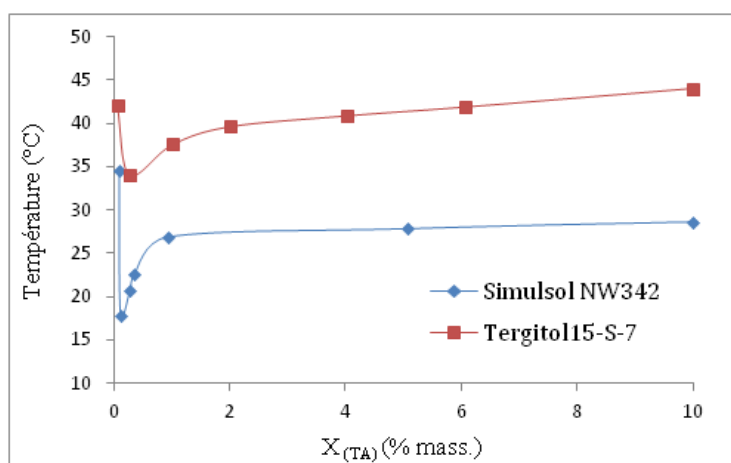


Figure 3.2 : Courbes des points de trouble des tensioactifs non ioniques Simulsol NW342 et Tergitol 15-S-7

En général le point de trouble est fortement influencé par le caractère hydrophile du tensioactif, il augmente avec le nombre de chaînons oxyde d'éthylène. Cependant, l'ajout d'oxyde de propylène conduit à des composés hydrophobes (insolubles dans l'eau), ce qui réduit par exemple le point de trouble de l'Oxo-C₁₀E₃P₄E₂ (Simulsol) par rapport à celui du C₁₅E₇ (Tergitol) (Figure 3.2). On remarque que l'allure de la courbe de point de trouble des

deux tensioactifs est assez similaire et conforme à la courbe de démixtion des alcools polyéthoxylés (Haddou, 2003). On remarque également qu'à des concentrations en tensioactif supérieures à 2 % (mass.) la variation de la température de trouble est relativement faible :

$$2 < X_{NW342}(\% \text{ mass.}) < 10 \leftrightarrow 25,6 < T_c (\text{°C}) < 30$$

$T_c = 28 \text{ °C}$ pour 10% NW342

$$2 < X_{C15E7}(\% \text{ mass.}) < 10 \leftrightarrow 40 < T_c (\text{°C}) < 44$$

$T_c = 44 \text{ °C}$ pour 10% Tergitol

Ce n'est qu'aux faibles concentrations en tensioactifs que les systèmes étudiés deviennent plus sensibles à la température. .

3.3.2 Effet d'additifs sur le point de trouble

L'extraction par point de trouble est basée sur le phénomène de démixtion d'une solution aqueuse de certains tensioactifs, le plus souvent non ioniques polyalcoylés. La courbe de démixtion peut être modifiée par l'ajout de différents types d'additifs, qui abaissent ou élèvent la température de trouble de ces solutions. Ceci présente un grand intérêt pour notre étude et peut jouer un rôle primordial du point de vue énergétique. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de quelques électrolytes inorganiques, tensioactifs ioniques et composés organiques sur la courbe de démixtion des systèmes eau/tensioactif. Cette modification doit être étudiée expérimentalement, car les tentatives de modélisation sont très limitées, d'autant plus que nos tensioactifs sont des produits commerciaux renfermant de nombreuses espèces chimiques.

3.3.2.1 Electrolytes

L'influence de différents types d'électrolytes sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques a fait l'objet de nombreux travaux, menés notamment par Schott et ses collaborateurs (Schott et al., 1983 ; Schott et al., 1984 ; Schott, 1995). Nous nous sommes intéressés au chlorure de sodium, comme électrolyte type, pouvant être ajouté aux solutions, et au molybdate de sodium et au nitrate de plomb, comme exemples de polluants.

La Figure 3.3 montre que NaCl a plus d'effet sur le point de trouble (T_c) du Tergitol que sur celui du Simulsol.

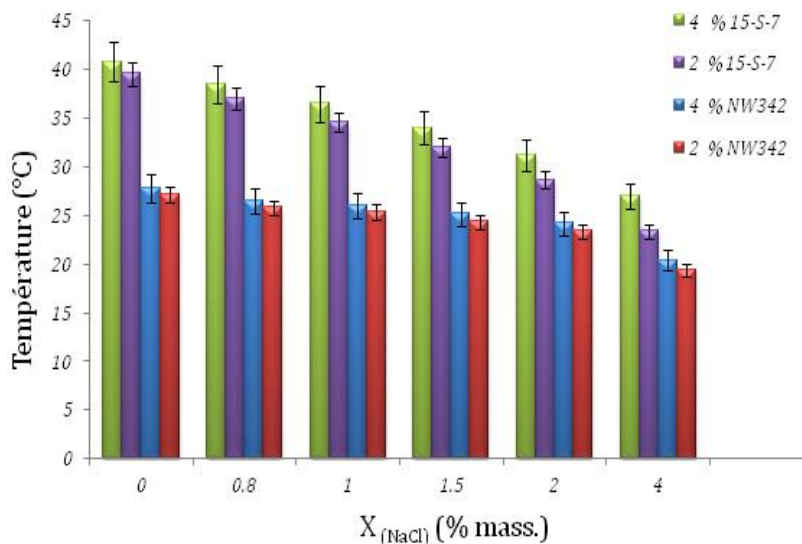


Figure 3.3 : Effet de NaCl sur le point de trouble du Simulsol NW342 et du Tergitol 15-S-7

En effet, à faibles concentrations en chlorure de sodium: ($X_{NaCl} < 1\%$ (**mass**)) le point de trouble du Tergitol diminue de manière plus significative que celui du Simulsol.

Cet abaissement de T_c par ce type d'électrolyte, connu sous le nom « salting-out», est dû à des propriétés de structuration de l'eau, dont les molécules, qui hydratent les petits ions, sont rendues moins disponibles pour hydrater les agrégats micellaires. Ces interactions affaiblissent donc les liaisons hydrogène entre les unités d'oxyde d'éthylène du tensioactif non ionique et les molécules d'eau. Ceci a été observé par Schott (1984) Akita et Takeuchi (1995), de Barros Neto (1999), Materna et Szymanowski (2002), Haddou (2003) et Duarte (2005) sur d'autres systèmes micellaires. Par conséquent, il est possible d'ajuster le point de trouble à la température ambiante en jouant sur la concentration d'agents tensioactifs et de sel, et de réduire les coûts d'énergie de chauffage de l'extraction par point de trouble à grande échelle.

L'addition de sel peut également avoir une application dans l'extraction de produits sensibles à la chaleur. Ce n'est pas le cas pour tous les électrolytes car d'autres travaux ont montré que certains électrolytes élèvent la température de trouble (par exemple les thiocyanates de sodium et de potassium) (Schott et al., 1984), par une augmentation de la solubilité du tensioactif dans l'eau. Cela est dû à leurs propriétés destructurantes de l'eau, la rendant ainsi plus disponible pour hydrater les micelles. Ce phénomène, couramment appelé « salting-in », caractérise les solutés hydrotropes. En général, dans un milieu aqueux, l'augmentation de la salinité diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse (Schott, 1995).

De plus, certains sels peuvent former des complexes avec les atomes d'oxygène des chaînes oxyde d'éthylène du tensioactif (Schott, 1989 ; Schott, 1995 ; Schott, 1996 ; Miyagishi, 2001 ; Duarte, 2005).

Pour ce qui est de l'effet du molybdate de sodium sur le point de trouble du Simulsol NW342, la Figure 3.4 montre clairement que cette variation de température est très faible :

$$0 < X_{Na_2MoO_4} \left(\frac{g}{L} \right) < 10 \leftrightarrow 28,9 > T(^{\circ}C) > 26,8$$

Ceci prouve que la courbe de démixtion ne subira que très peu de modifications lorsqu'on va procéder à l'extraction de ce polluant métallique.

L'ion Na^+ n'ayant pas d'effet sur T_c (Schott et al., 1983), reste l'effet de l'ion molybdate (MoO_4^{2-}) qui abaisse légèrement la courbe de démixtion.

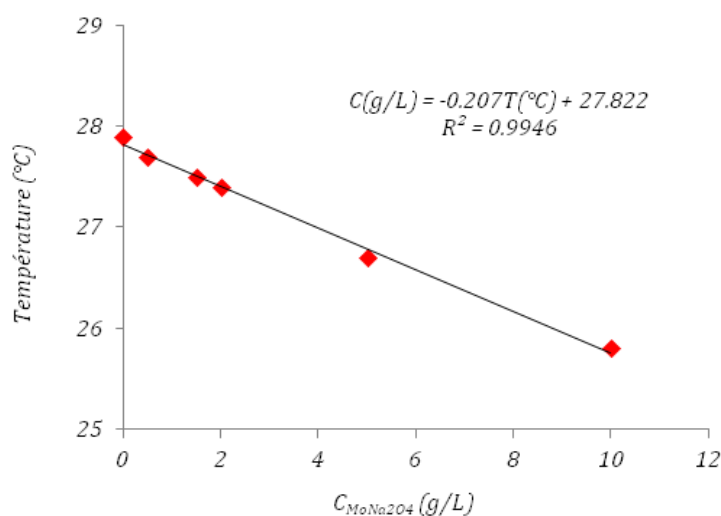


Figure 3.4 : Effet de Na_2MoO_4 sur le point de trouble du Simulsol NW342 à 4% (mass.)

Les travaux de Schott (1984) sur l'effet des composés inorganiques ont montré que l'ion nitrate (NO_3^-) n'a aucun effet sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques.

La Figure 3.5 montre que $Pb(NO_3)_2$ (ajouté à 0,2 % mass.) a peu d'effet sur le point de trouble du système (H_2O / 4% mass. NW342). Nous avons effectué les mêmes mesures pour le Tergitol en présence de 1 % (mass.) de ce soluté : la température de trouble est restée presque constante.

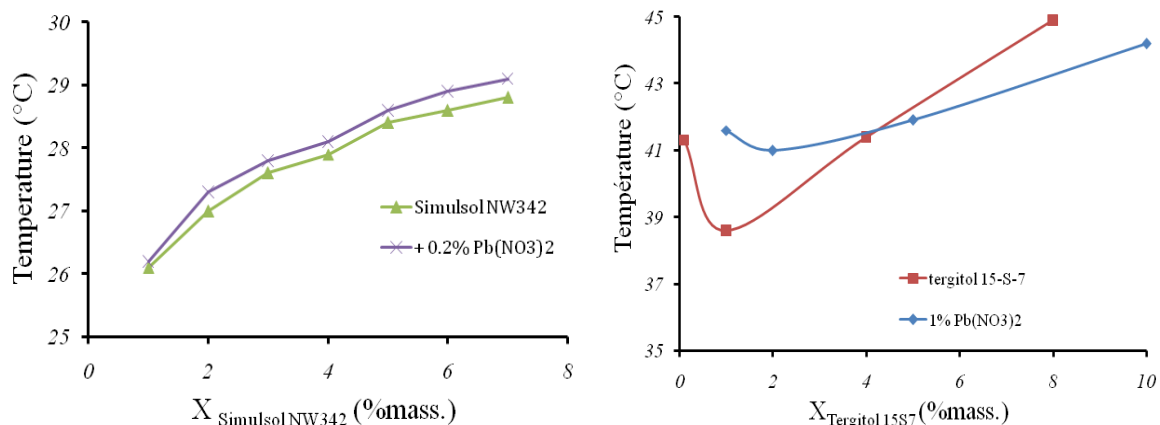


Figure 3.5 : Effet du $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sur le point de trouble du Simulsol NW342 et du Tergitol 15-S-7

3.3.2.2 Tensioactifs ioniques

Les solutions aqueuses de tensioactifs ioniques et non ioniques sont connus pour donner lieu à la formation de micelles mixtes non idéales (Valaulikar et Manohar, 1985 ; Marszall, 1987, 1988 ; Schott, 1990). Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 3.6, l'ajout de dodécylsulfate de sodium (SDS) ou de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) aux solutions de tensioactifs non ioniques augmente considérablement le point de trouble. Pour expliquer ce phénomène, divers mécanismes ont été proposés, y compris la formation de micelles mixtes, la solubilisation, ou la formation du complexe. La formation de micelles mixtes par incorporation du tensioactif ionique dans les micelles non ioniques produit une répulsion électrostatique entre les micelles, empêchant ainsi la formation de la phase de coacervat et élevant considérablement la température de trouble.

L'introduction de tensioactifs ioniques, nécessaire à l'extraction des polluants électrolytiques (Paléologos et al., 2003) présente donc l'inconvénient d'exiger une température de travail plus élevée.

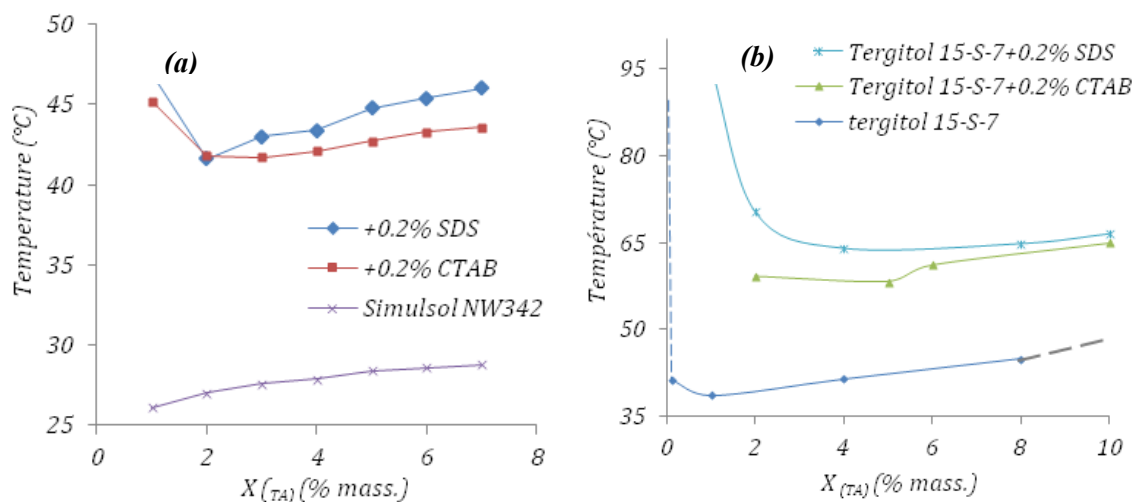


Figure 3.6 : Effet du dodécylsulfate de sodium (SDS) ou du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) sur les courbes de démixtion du Simulsol NW342 et du Tergitol 15-S-7

Sur la figure 3.6, on observe également que le minimum de la courbe de la température de trouble se déplace en raison de la variation de la densité de charge micellaire : en effet, cette densité est beaucoup plus importante lorsqu'on travaille à de faibles concentrations de Simulsol NW342 ou de Tergitol 15-S-7. On constate que la courbe de démixtion du Simulsol NW342 décroît pour : $0 < X_{TA}(\% \text{ mass.}) \leq 2$. Lorsque $X_{TA}(\% \text{ mass.}) > 2$, la température de trouble commence à remonter au fur et à mesure que la concentration en Simulsol NW342 s'élève, ce qui reflète la diminution de la densité de charge par augmentation du nombre de monomères non ioniques dans les micelles mixtes.

L'addition de 0,2 % (mass.) de SDS au système H₂O / Tergitol 15-S-7 élève le point de trouble au-dessus de 50 °C, alors que le Simulsol NW342 subit une élévation de la température de trouble qui ne dépasse pas cette température. Pour 4% de Simulsol NW342 et 0,2 % de SDS (massique) ΔT_c est de 15°C, alors que pour 4% de Tergitol 15-S-7 et 0,2 % de SDS (massique) $\Delta T_c = 26^\circ\text{C}$.

D'après ces courbes (Fig. 3.6), pour une concentration en tensioactif ionique égale à 0,2 (% mass.), l'effet du SDS sur les courbes de démixtion est plus élevé que celui du CTAB. Cependant, pour des concentrations plus élevées en tensioactif ionique, ajouté dans les systèmes H₂O/Simulsol NW342, le CTAB provoque un écart de température plus important que celui obtenu en utilisant le SDS (Duarte, 2005).

Afin de mieux comprendre l'importance du rapport R (tensioactif non ionique /tensioactif anionique) nous avons déterminé les températures de trouble pour trois concentrations de Simulsol NW342 en fonction de la concentration en SDS (Fig. 3.7).

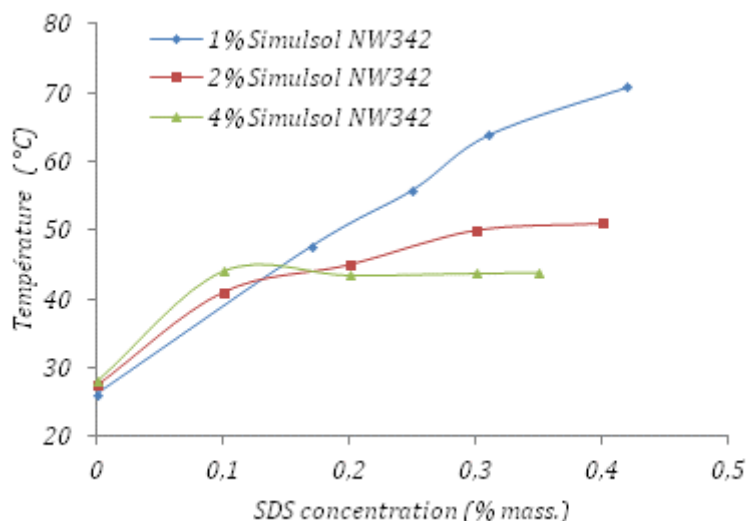


Figure 3.7 : Effet du SDS sur le point de trouble de différentes solutions (1, 2 et 4 % mass.) de Simulsol NW342.

$$R = \frac{X_{NW342}}{X_{SDS}} \quad (3.11)$$

D'après ces courbes on peut dire que le SDS a plus d'impact sur les faibles concentrations en Simulsol NW342. Pour une concentration constante du tensioactif non ionique nous avons fait varier le rapport des deux tensioactifs (R) et comme résultats on trouve :

$$0 < R < 10 \rightarrow 75 > T(^{\circ}\text{C}) > 25$$

Cette augmentation est considérée comme une réelle difficulté pour le procédé d'extraction par micelles mixtes, vu l'apport d'énergie demandé (température $>50^{\circ}\text{C}$), pour certaines concentrations. D'après cette courbe il est évident que le domaine d'application des micelles mixtes pour l'extraction des ions métalliques doit tenir compte du rapport entre les deux tensioactifs vu l'importance du tensioactif ionique pour la complexation du soluté et pour la température de trouble du système.

3.3.2.3 Composés organiques

Avant les tests d'extraction proprement dits, nous avons cherché à examiner l'influence de trois polluants organiques (le phénol, l'alcool benzylique et le 1-phényléthanol) à différentes concentrations sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques : le Simulsol NW342 et le Tergitol 15-S-7 à une concentration de 4 % massique.

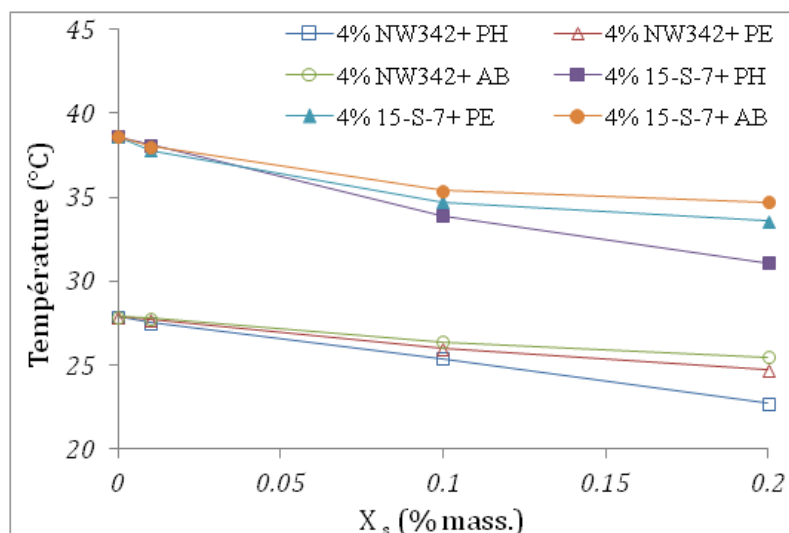


Figure 3.8 : Effet du phénol (pH), de l'alcool benzylique (AB) et du 1-phényléthanol (PE) sur le point de trouble du Simulsol NW342 et du Tergitol 15-S-7

On remarque sur la figure 3.8 que les trois solutés abaissent de manière similaire le point de trouble des deux tensioactifs non ioniques. Cependant, l'effet ne commence à devenir significatif qu'à partir d'une concentration en soluté $X_s \approx 0,2$ % massique. Il est à noter aussi que c'est le phénol qui diminue le plus le point de trouble, suivi du 1-phényléthanol, alors que l'alcool benzylique a un effet moindre sur T_c . Ceci est dû au fait que le phénol a la possibilité de former des liaisons hydrogène plus fortes avec les unités d'oxyde d'éthylène qui constituent la tête polaire des tensioactifs non ioniques. Ainsi, on peut considérer que l'influence des solutés sur le point de trouble est régie par leur affinité hydrophobe. En fait, même si le phénol est plus soluble dans l'eau que les alcools aromatiques (1-phényléthanol et l'alcool benzylique), les valeurs du coefficient de partage octanol-eau ($\text{Log}(P)$ phénol = 1,5 > $\text{Log}(P)$ 1-phényléthanol = 1,42 et $\text{Log}(P)$ alcool benzylique = 1,10) indiquent un caractère hydrophobe plus marqué pour le phénol, ce qui correspond à l'ordre observé ici. Le diagramme de phases peut également être utilisé comme un guide qualitatif pour prédire l'ordre d'extraction des solutés. Nous pouvons donc retenir que l'influence des solutés sur le point de trouble est régie plutôt par leur affinité hydrophobe ($\log P$) face aux agrégats micellaires que par leur solubilité dans l'eau.

L'abaissement de la courbe de démixtion provoquée par le phénol a été observé avec de nombreux agents tensio-actifs (Akita et Takeuchi, 1995 ; Haddou et al., 2003 ; Taechangam et al., 2008). Comme le montre la figure 3.9, l'effet du phénol est plus important aux faibles concentrations en tensioactif. L'influence de l'agent tensio-actif sur la courbe de point de trouble est plus marquée aux concentrations plus élevées en phénol et lorsque le rapport phénol / tensioactif diminue, l'abaissement du point de trouble est moins prononcé.

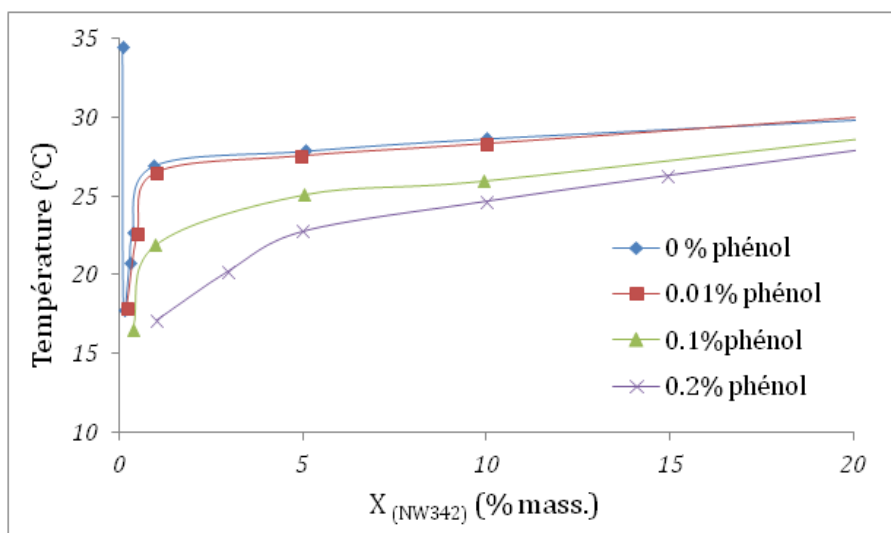


Figure 3.9 : Effet du phénol sur le point de trouble du Simulsol NW342

Le phénol est plus soluble dans l'eau que les alcools aromatiques, il semble avoir plus d'interaction avec la tête polaire des tensioactifs non ioniques comparé aux deux autres solutés. Ainsi, ces informations sont indispensables lors la mise en œuvre d'un procédé d'extraction par point de trouble et elles peuvent servir de guide qualitatif pour prévoir l'ordre d'extraction des solutés organiques dans le coacervat.

3.4 Ternaires eau/tensioactif/soluté

Même si les courbes de démixtion nous ont orienté pour la détermination des conditions favorables pour l'extraction, il est judicieux de tracer des diagrammes ternaires, afin d'illustrer la miscibilité des constituants du système ternaire eau/tensioactif/soluté.

Une analyse attentive de la figure 3.10 nous révèle d'abord, au voisinage du côté eau/soluté (phénol), la présence d'une zone bi-phasique s'étendant sur presque toute la largeur du diagramme (les constituants sont peu miscibles). Par ailleurs, nous constatons que même l'addition de très peu de tensioactif au mélange eau/soluté dans la région bi-phasique mène à un transfert du phénol de la phase aqueuse vers la phase coacervat (riche en tensioactif).

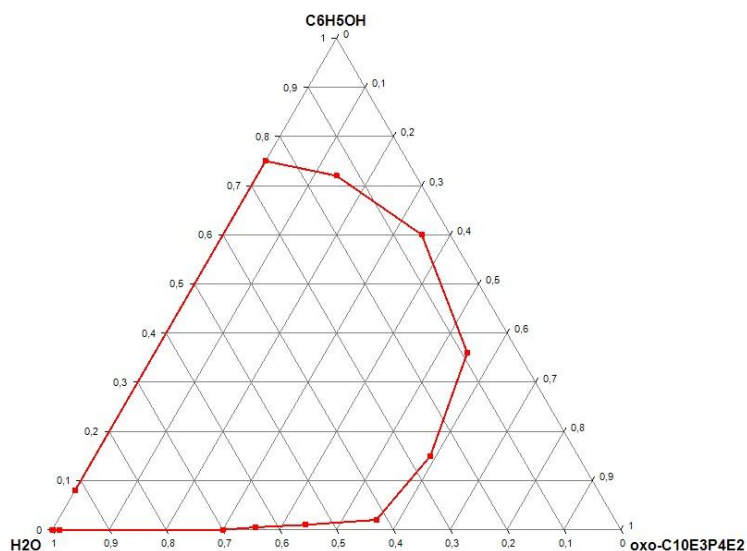


Figure 3.10 : Diagramme ternaire du système eau/ phénol/Simulsol NW342 à $T = 43\text{ °C}$

Comme attendu, nous pouvons voir nettement sur les régions de miscibilité présentées sur la (Fig 3.10) que l'emploi du tensioactif plus hydrophobe (Oxo-C₁₀E₃P₄E₂) favorise l'obtention d'une région bi-phasique plus grande que celle obtenue par l'Oxo-C₁₀E₆ (plus hydrophile) (Haddou, 2003) (Fig 3.11), même à une température bien plus faible. D'autre part, il est à noter qu'il n'y a que trois régions (deux monophasiques et une biphasique) car le phénol a un point de fusion de 43°C.

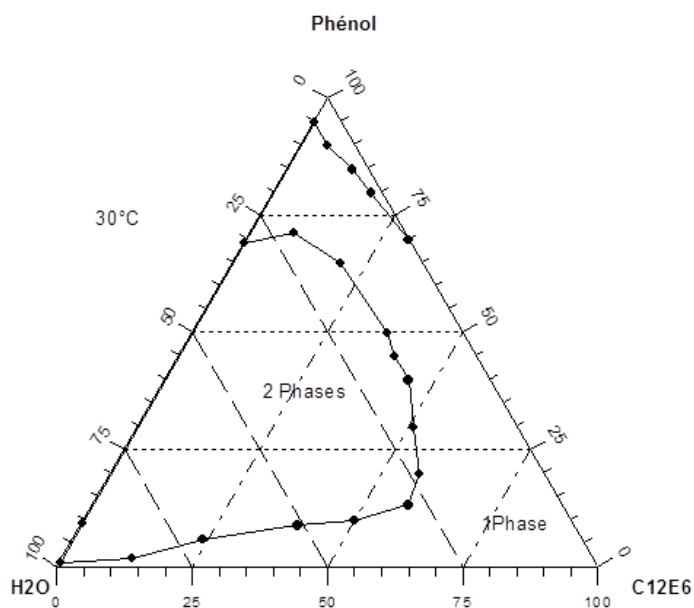


Figure 3.11 : Diagramme ternaire du système eau/ phénol/oxo-C12E6 à $T = 30\text{ °C}$

La Figure 3.12, représente quelques lignes d'équilibre du système eau/Simulsol NW342/phénol, à 35°C.

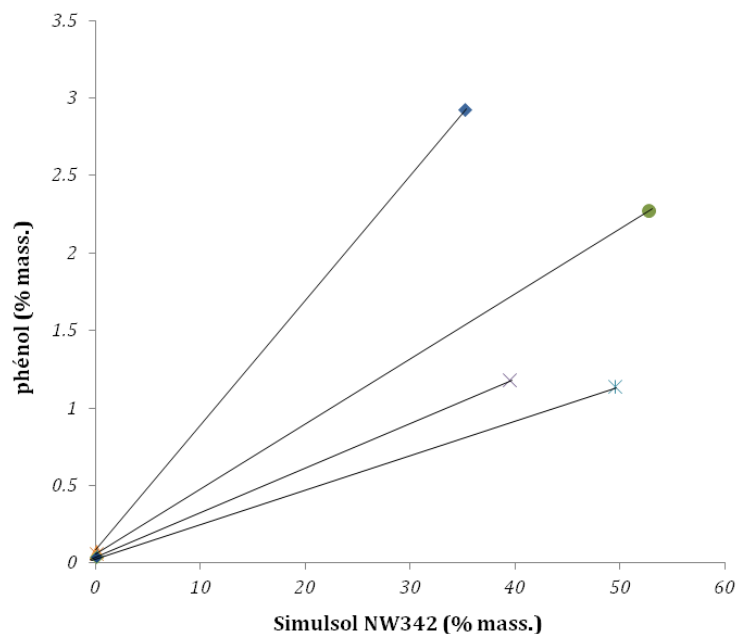


Figure 3.12 Equilibre du système eau/ phénol/Simulsol NW342 à $T = 35^{\circ}\text{C}$

3.5 Modèle Thermodynamique de Flory-Huggins-Rupert

3.5.1 Généralités

Les courbes de point de trouble sont généralement tracées à partir de données expérimentales, mais, en appliquant aux solutions aqueuses de tensioactifs polyéthoxylés un modèle purement thermodynamique, établi à l'origine pour les solutions de polymères par Flory et Huggins (1953), Rupert (1992) a montré la possibilité de prédire ce type de diagramme de phases, du moins pour des espèces chimiques pures. Or, la majorité des applications pratiques utilisent des tensioactifs commerciaux, constitués en général d'un mélange de tensioactifs. C'est pourquoi Haddou (2003), puis De La Salles (2004) ont proposé des extensions du traitement de Rupert, respectivement pour les mélanges de tensioactifs de type alcool polyéthoxylé et alkylphénols polyéthoxylés en solution aqueuse.

Notre objectif est de prédire les courbes de démixtion du Tergitol 15-S-7 et du Simulsol P4 (C_{12}E_4) utilisés dans ce travail.

3.5.2 Principe du modèle de Flory-Huggins

La théorie de Flory-Huggins (1953) a été établie pour des solutions de polymères.

Flory et Huggins ont réussi à développer chacun de leur côté une expression de l'entropie de mélange par un modèle mathématique de la thermodynamique des solutions qui tient compte de la grande dissemblance dans les tailles moléculaires pour les polymères. .

La variation d'enthalpie libre de mélange à température et pression constantes s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.11)$$

L'objectif est de trouver ΔH_m et ΔS_m , associées au processus de mélange, sachant que Δ , représente la différence entre la valeur d'une solution ou d'un mélange et les valeurs pour les composants purs pris séparément.

Le résultat obtenu par Flory et Huggins suppose que l'enthalpie d'excès dépend des fractions volumiques des constituants et du coefficient d'interaction de Flory selon la formule :

$$\Delta G_m = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}] \quad (3.12)$$

n_1, ϕ_1 : Nombre de moles et fraction volumique du solvant (composant 1),

n_2, ϕ_2 : Nombre de moles et fraction volumique du polymère (composant 2),

χ_{12} : Coefficient d'interaction de Flory entre solvant et polymère

R : Constante des gaz parfaits ; T : température.

Ce modèle a été élaboré pour décrire la séparation des phases dans les solutions de polymère. La théorie de Flory-Huggins est considérée comme étant le modèle thermodynamique des polymères en solution. Même s'il existe d'autres modèles, celui-ci reste le plus fiable selon la littérature.

3.5.3 Principe du modèle de Flory –Huggins –Rupert

A partir du modèle Flory–Huggins, Rupert a pu l'appliquer aux systèmes de tensioactifs, étant donné que la concentration micellaire critique des tensioactifs non ioniques, plus exactement les alcools polyéthoxylés, est de l'ordre de $10^{-3}M$, c'est-à-dire que la CMC est très faible si on la compare à la concentration en tensioactif lui-même. Cela va nous permettre de supposer que notre solution ne contient que des agrégats micellaires afin de négliger l'effet des monomères sur le point de trouble (Figure 3.11).

Dans cette théorie, la différence entre les potentiels chimiques du solvant dans la

solution (μ_1) et à l'état standard (μ_1^0 pour le corps pur) est égale à :

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln(a_1) \quad (3.13)$$

$$= \frac{RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 - \frac{w_{12} \phi_2^2}{RT} \right]}{\beta} \quad (3.14)$$

où:

L'indice (1) renvoie au solvant : dans notre cas, c'est l'eau

L'indice (2) renvoie au soluté : dans notre cas, c'est le tensioactif

a_1 : désigne l'activité du solvant (ici l'eau),

ϕ_2 : fraction volumique du soluté (tensioactif) dans le système,

N : nombre de segments par chaîne de polymère (ici nombre de "monomères" dans la micelle)

β : est un facteur qui prend en considération la différence de taille entre les molécules du solvant et les segments : $\beta = \frac{\text{volume du segment}}{\text{volume de la molécule de solvant}}$

$\frac{w_{12} \phi_2^2}{RT}$: représente la déviation, par rapport au comportement idéal du mélange, provoquée par les interactions entre les segments (tensioactif) et le solvant (eau).

L'enthalpie libre d'interaction w_{12} est définie comme suit :

$$w_{12} = H_{12} - TS_{12} \quad (3.15)$$

Le cycle thermodynamique d'un tensioactif dans une solution aqueuse est illustré dans figure 3.13.

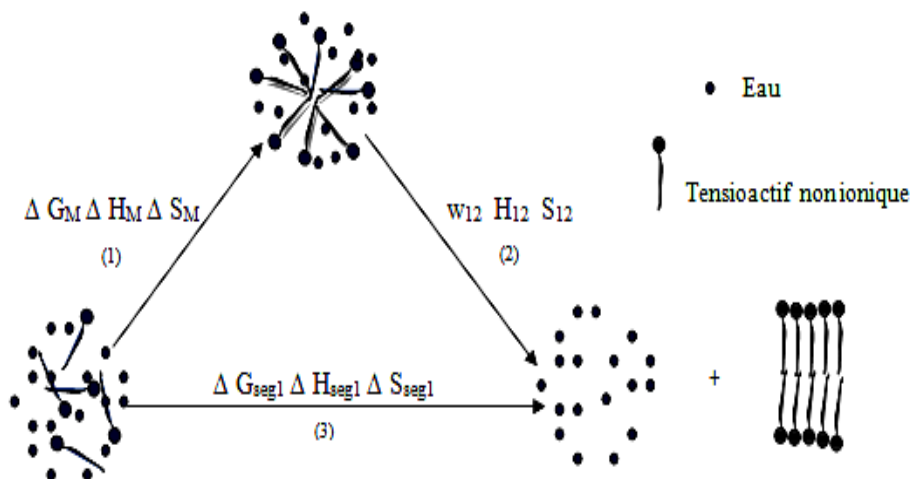


Figure 3.13 : Cycle thermodynamique d'un tensioactif dans une solution aqueuse (Rupert, 1992)

(1) ΔG_M , ΔH_M , ΔS_M : Paramètres thermodynamiques d'association des monomères pour former des micelles ;

(2) w_{12} , H_{12} , S_{12} : Paramètres thermodynamiques de la séparation du milieu micellaire en deux phases pures : micellaire et aqueuse (eau) ;

(3) ΔG_{seg} , ΔH_{seg} , ΔS_{seg} : Paramètres thermodynamiques associés au mélange tensioactif (monomère) / eau qui se sépare pour constituer une phase de tensioactif et une phase d'eau pure ; Rupert a proposé qu'un segment est assimilé à un monomère.

Ainsi, l'enthalpie libre d'interaction (w_{12}) est reliée à l'enthalpie libre de micellisation (ΔG_M) et à l'enthalpie libre de ségrégation (ΔG_{seg}) par l'équation:

$$w_{12} = \Delta G_{seg} - \Delta G_M \quad (3.16)$$

À faible concentration en tensioactif, l'activité de la phase aqueuse est proche de l'unité, le terme :

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \mu_c - \mu_d = 0 \text{ à } T = T_c$$

Avec :

μ_c : Potentiel chimique de la phase coacervat

μ_d : Potentiel chimique de la phase diluée

A l'équilibre la différence entre les potentiels chimiques est nulle. Ainsi, par combinaison des expressions (3.14) et (3.15) pour T_c (température de démixtion), on trouve :

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\text{Ln}(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 - \frac{(H_{12} - TS_{12})\phi_2^2}{RT} \right] \quad (3.17)$$

$$= RT_c \left[\text{Ln}(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 \right] + T_c S_{12} \phi_2^2 - H_{12} \quad (3.18)$$

$$H_{12} \phi_2^2 = RT_c \left[\text{Ln}(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 \right] + S_{12} \phi_2^2 \quad (3.19)$$

$$T_c = \frac{H_{12} \phi_2^2}{R \left[\text{Ln}(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 \right] + \phi_2^2 S_{12}} \quad (3.20)$$

Le nombre d'agrégation est donné par :

$$N = \left[\frac{(1 - \phi_2^c)}{\phi_2^c} \right]^2 \quad (3.21)$$

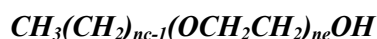
Cette expression du nombre d'agrégation est déterminée grâce à l'expression de la fraction volumique critique donnée par le modèle de Flory :

$$\phi_2^c = \left[\frac{1}{1 + \sqrt{r}} \right] \quad (3.22)$$

r : nombre de segments (Flory) = N : nombre d'agrégation (Rupert).

Rupert a pu aussi déterminer pour les tensioactifs non ioniques une corrélation du nombre d'agrégation en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe et du nombre de motifs éthoxylés de la tête hydrophile, mais Barry et Russel (1972) étaient à l'origine de cette hypothèse après avoir trouvé que le logarithme du nombre d'agrégation, N, est une fonction linéaire du nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe.

Sachant que ces tensioactifs ont une structure chimique de la forme :



Cette corrélation n'est valable que pour un certain nombre d'alcool éthoxylés purs étudiés par Rupert. Le mieux pour comparer la fiabilité de cette équation est de tracer la courbe expérimentale et la courbe calculée par le modèle de Flory–Huggins–Rupert et ensuite de déterminer la marge d'erreur entre ces deux résultats (Figure 3.14).

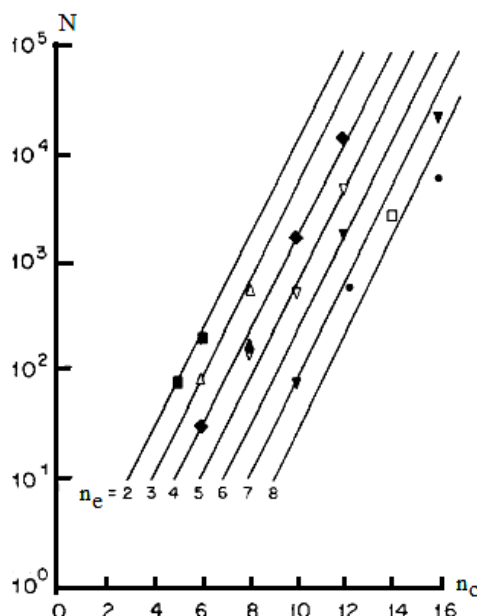


Figure 3.14 : Nombre de « segments » ou monomères (N) par micelle (« polymère ») en fonction de n_c et n_e . Les points sont issus des courbes de miscibilité expérimentales (Rupert, 1992)

Afin de déterminer H_{12} et S_{12} Rupert a calculé w_{12} en prenant 50 °C comme température de référence. L'enthalpie libre de micellisation ΔG_M des alcools linéaires polyéthoxylés est une fonction linéaire du nombre de carbones de la chaîne hydrophobe (n_c) et du nombre d'oxyde d'éthylène (n_e). De ce fait Rupert a supposé aussi que $w_{12(50)}$ était une fonction linéaire de ces deux variables. Les corrélations obtenues sont :

$$w_{12(50)} = 120 n_e - 23 n_c - 750 \quad (3.24)$$

$$H_{12} = 710 n_e - 440 n_c + 3200 \quad (3.25)$$

$$S_{12} = 1.83 n_e - 1.28 n_c + 12.2 \quad (3.26)$$

On combinant les équations (3.20), (3.21), (3.23), (3.25) et (3.26) on obtient l'équation suivante :

$$T_c = \frac{(710 n_e - 440 n_c + 3200) \phi_2^2}{R \left[\ln(1 - \phi_2^c) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2^c \right] + \phi_2^2 (1.83 n_e - 1.28 n_c + 12.2)} \quad (3.27)$$

$$\phi_2^c = \frac{1}{1 + 10^{(0.662 + 0.444 n_c - 0.458 n_e)/2}} \quad (3.28)$$

3.5.4 Application du modèle Flory-Huggins-Rupert

1- Tergitol 15-S-7

Nous allons supposer que notre tensioactif commercial est pur et a pour formule $C_{15}E_7$. Même si cette formule ne reflète pas exactement la réalité, notre objectif est de comparer le comportement de notre tensioactif commercial avec celui du composé pur. De plus, la composition exacte du tensioactif ne nous a pas été divulguée par le fournisseur. En réalité la chaîne hydrophobe du Tergitol 15-S-7 n'est pas linéaire à 100%, et nous allons tenter de trouver le tensioactif à chaîne linéaire donnant la courbe de démixtion la plus proche de celle du Tergitol 15-S-7.

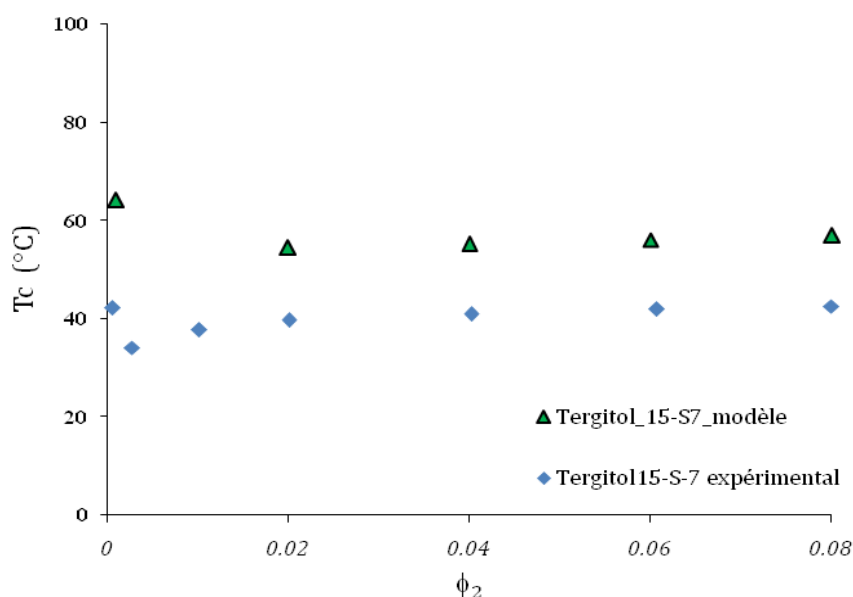


Figure 3.15 : Comparaison entre la courbe de miscibilité du $C_{15}E_7$ calculée par le modèle de Rupert (1992) et la courbe expérimentale du Tergitol 15-S-7

On voit clairement sur la figure 3.15 que l'écart entre les deux courbes est presque constant à partir de : $\phi_2 = 0,01$: il est de l'ordre de 15°C , ce qui représente une grande différence qui est tout a fait compréhensible vue que notre tensioactif est un oxo alors que l'équation de Rupert s'applique aux alcool éthoxylés linéaires. Ce résultat se confirme par les travaux de Talbi et al., (2009) qui ont tracé la courbe de démixtion du Dehydol LT7 (un tensioactif commercial de formule $C_{15}E_7$ linéaire). En comparant cette courbe expérimentale et celle donnée par le modèle de Rupert, on trouve un écart $\approx 1^\circ\text{C}$.

Nous avons fait variés les valeurs de n_e et de n_c dans les équations (3.24) et (3.25) de façon à prédire des courbes de démixtion théoriques qui se rapprochent de la courbe

expérimentale. Le résultat de cette tentative est présenté sur la figure suivante (Figure 3.16).

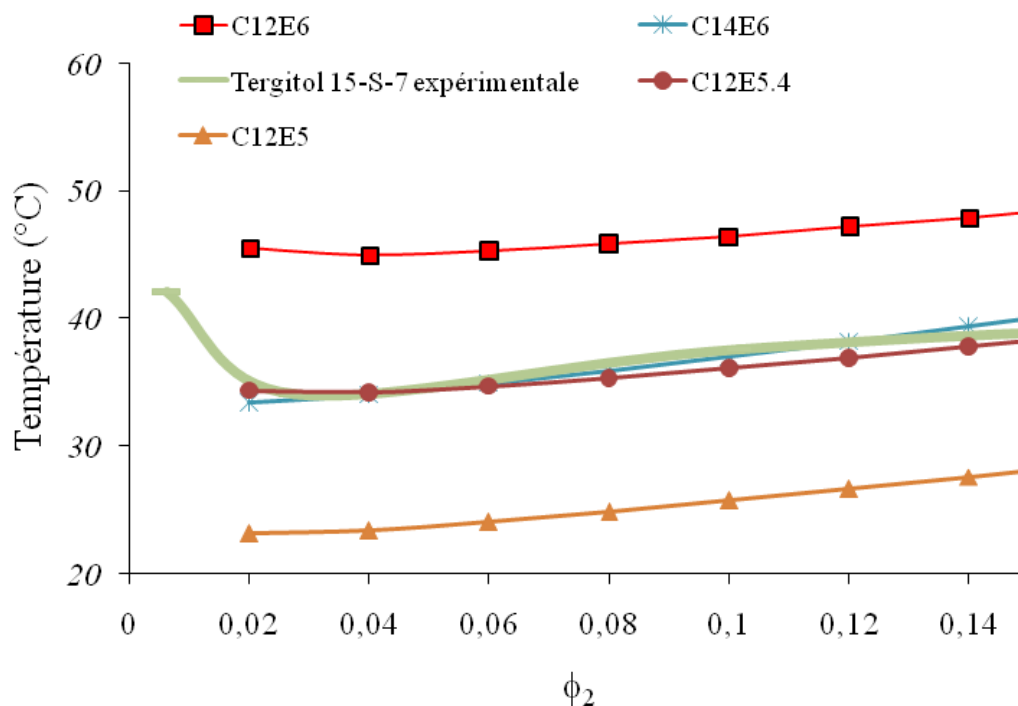


Figure 3.16 : Comparaison entre les courbes de démixture calculées par le modèle Rupert (1992) avec plusieurs valeurs supposées de n_e et n_c et la courbe expérimentale du Tergitol 15-S-7.

Sur la figure 3.16, les deux courbes de démixture du $C_{14}E_6$ et d'un mélange ($C_{12}E_5$, $C_{12}E_6$), sont les plus proches de la courbe de démixture du Tergitol 15-S-7. Ainsi, notre tensioactif commercial nommé « Tergitol 15-S-7 » serait équivalent à $C_{12}E_{5,4}$ dans le domaine $\phi_2 = [0.04-0.12]$.

2- Simulsol P4 ($C_{12}E_4$)

Nous avons eu des difficultés pour tracer la courbe de démixture du Simulsol P4 ($C_{12}E_4$) car les solutions aqueuses de ce tensioactif sont déjà troubles à température ambiante au-dessus de 1% mass. Nous avons eu recours au modèle de Flory–Huggins-Rupert pour déterminer la courbe de démixture de ce tensioactif et comparer les valeurs expérimentales à celles prédites par le modèle afin d'avoir une idée sur le degré de pureté de ce tensioactif commercial.

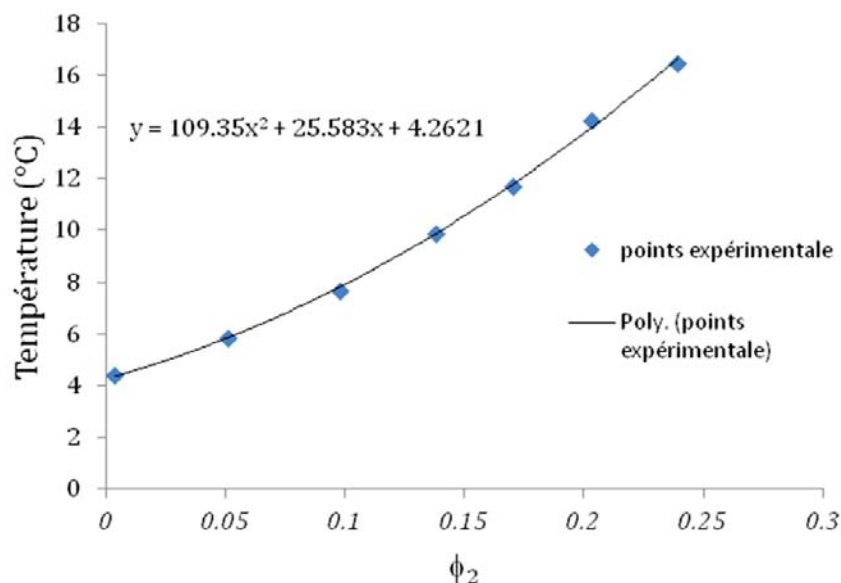


Figure 3.17 : Courbe de miscibilité expérimentale du $C_{12}E_4$ (pur) (Mitchell et al.,1982)

Nous avons choisi la condition suivante ($X_{C_{12}E_4}=25\%$) pour laquelle la température de trouble (T_c) est de l'ordre de 17 °C. Une comparaison de cette valeur à celle trouvée expérimentalement (14,3 °C) nous permet de constater que la prédiction est sensiblement meilleure pour ce tensioactif.

Cependant, que ce soit pour le Tergitol 15-S-7 ou le Simulsol P4, tensioactifs commerciaux produits sous forme de mélanges complexes, les courbes de démixtion trouvées par le modèle thermodynamique sont, comme on devait s'y attendre, assez éloignées des courbes expérimentales.

En 2003, Haddou a proposé une extension de l'équation de Rupert adaptée aux mélanges de tensioactifs non ioniques.

Pour un mélange d'eau et de deux tensioactifs A et B, on a l'équation :

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_1^0 &= RT \ln(a_1) \\ &= \frac{RT}{\beta} \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 - \frac{\chi_2 w_{12}}{RT} \phi_2^2 - \frac{\chi_3 w_{13}}{RT} \phi_2^2 - \frac{\chi_2 \chi_3 w_{23}}{RT} \phi_2^2 \right] \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$T_c = \frac{[\chi_2 H_{12} + \chi_3 H_{13} - \chi_2 \chi_3 w_{23}] \phi_2^2}{R \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 \right] + \phi_2^2 [\chi_2 S_{12} + \chi_3 S_{13}]} \quad (3.30)$$

χ_2 et χ_3 : sont les fractions molaires des tensioactifs A et B dans les micelles mixtes,
 w_{23} : l'énergie libre d'interaction entre les deux tensioactifs dans les micelles,

Pour un mélange d'eau et de plusieurs tensioactifs $i = n$, l'équation devient :

$$T_c = \frac{[\sum_{i=1}^n \chi_{i+1} H_{1(i+1)} - \sum_{i,j=2/j>i}^n \chi_i \chi_j w_{ij}] \phi_2^2}{R \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 \right] + \phi_2^2 \sum_{i=1}^n \chi_{i+1} S_{1(i+1)}} \quad (3.31)$$

Où

w_{ij} : est l'énergie libre d'interaction entre les tensioactifs dans les micelles.

$\sum_{i,j=2/j>i}^n \chi_i \chi_j w_{ij}$: nécessite un calcul complexe, car on a besoin de connaître les enthalpies libres d'interaction de toutes les combinaisons possibles entre les (n) tensioactifs du mélange. A partir de la connaissance de la composition détaillée d'un C₁₂E₄ commercial (simulsol P4) (Figure 3.18), nous avons cherché à prédire la courbe de démixtion réelle de ce tensioactif grâce à l'équation (3.31).

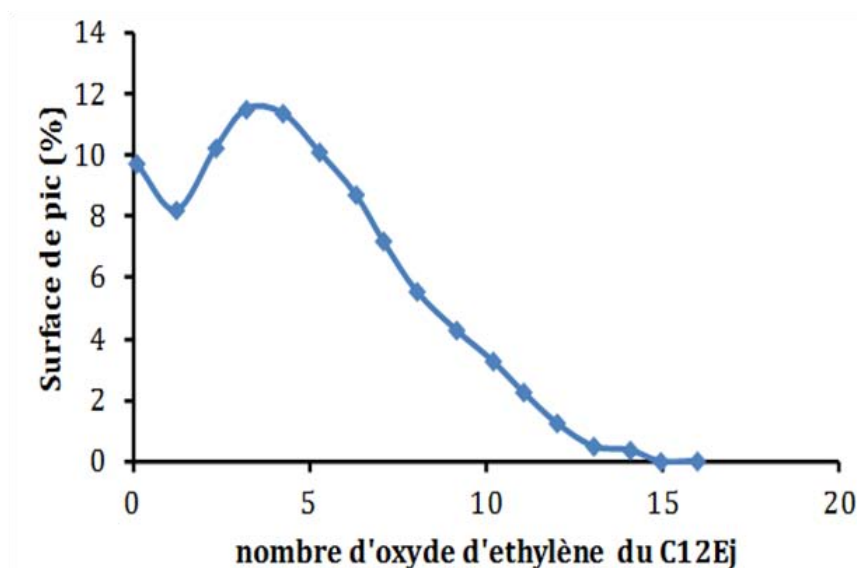


Figure 3.18 : Distribution du nombre de chaînons oxyde d'éthylène dans le tensioactif C₁₂E₄ (données SEPPIC citées par Unda Carbott De Escobar et Canselier, 2000)

On remarque sur la figure 3.19 que la courbe prédite par le modèle thermodynamique se confond presque avec la courbe de démixtion expérimentale.

Le Simulsol NW342 est un mélange trop complexe pour qu'on puisse tenter une telle comparaison, d'autant plus que les unités oxyde de propylène ne sont pas modélisées par le modèle utilisé.

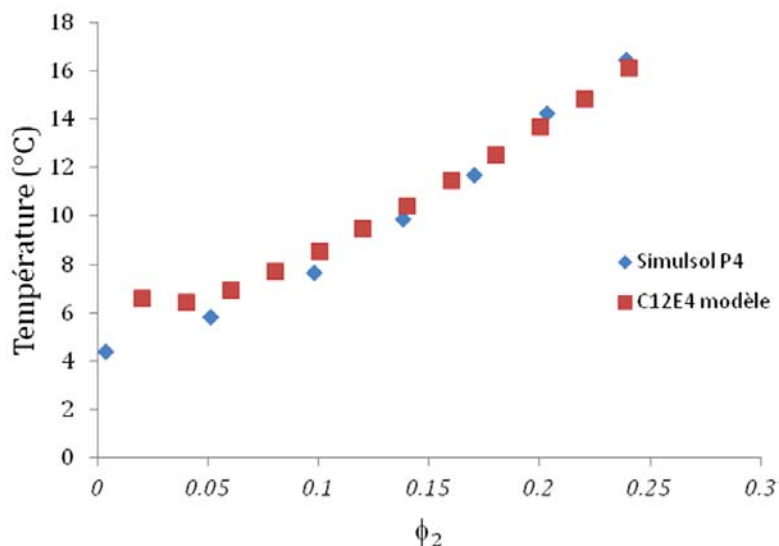


Figure 3.19 : Courbes de miscibilité du C₁₂E₄ calculées selon l'équation (3.31)

3.6 Conclusion

La comparaison entre Simulsol NW342 et Tergitol 15S7 ne permet pas de déterminer quel peut être le meilleur tensioactif à choisir pour le procédé continu car les deux tensioactifs ont deux structures différentes.

Le modèle de Rupert ne permet pas une application sur les tensioactifs à chaîne ramifiée (OXO) ou sur les tensioactifs propoxylés et éthoxylés, il faut donc créer une base de données par l'utilisation de plusieurs tensioactifs purs de ces mêmes familles pour obtenir une meilleure correction de ce modèle afin d'élargir son application aux différents types de tensioactifs.

Le Simulsol NW342 et le Tergitol 15-S-7 vont être utilisés pour les tests d'extraction sur des solutés modèles dans le chapitre 4 pour voir leur pouvoir extractant et démontrer leur capacité à traiter des effluents dans les solutions polluées.

CHAPITRE 4

EXTRACTION DE SOLUTES ORGANIQUES ET METALLIQUES

4 EXTRACTION DE SOLUTES ORGANIQUES ET METALLIQUES

4.1 Introduction

Ce chapitre regroupe les résultats d'extraction effectuée par contact simple (un seul étage théorique (voir chapitre 1). L'extraction par point de trouble peut être caractérisée par quatre grandeurs (les réponses) : le pourcentage d'extraction du soluté - polluant (E%), la fraction volumique du coacervat (ϕ_c) les pourcentages de polluant ($X_{s/d}$) et de tensioactif ($X_{TA/d}$) résiduels en phase aqueuse, sachant que ces grandeurs sont elles-mêmes fonctions de deux paramètres opératoires (les variables), la température et la concentration initiale en tensioactif (X_{TA}). Pour couvrir toute la gamme opératoire de températures et de concentrations, nous avons eu recours à une stratégie de plan d'expériences afin de minimiser l'effort expérimental tout en assurant un large domaine d'étude. L'étude du comportement des systèmes binaires (eau/ tensioactif) et ternaires (eau/tensioactif/soluté) caractérisé optiquement par le Turbiscan LAb expert (voir chapitre 2) sera présentée à la fin de ce chapitre. Cette partie fait l'objet d'une étude complémentaire relative aux cinétiques de séparation et de clarification des phases, jusqu'alors peu abordées dans la littérature sur les systèmes à deux phases aqueuses.

4.2 Les grandeurs caractéristiques

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation des mélanges, dont la faisabilité repose sur la différence d'affinité des solutés entre deux phases. Les grandeurs qui vont permettre de décrire les résultats d'extraction sont alors définies comme suit.

4.2.1 Pourcentage d'extraction

La performance de l'extraction liquide-liquide a toujours été qualifiée par la capacité du solvant à extraire le soluté. Cette performance peut être traduite par le pourcentage suivant :

$$E\% = \frac{m_{s(in)} - m_{s(d)}}{m_{s(in)}} \times 100 \quad (4.1)$$

$m_{s(in)}$: Masse initiale de soluté.

$m_{s(d)}$: Masse finale de soluté.

A l'évidence, plus la valeur du pourcentage E est grande, meilleure est l'efficacité d'extraction, mais cette valeur n'est significative que si la fraction volumique de l'extrait (coacervat) est suffisamment faible.

4.2.2 Fraction volumique de coacervat

Comme son nom l'indique, la fraction volumique du coacervat représente le rapport entre le volume du coacervat et le volume total.

$$\phi_c = \frac{V_c}{V_c + V_d} \quad (4.2)$$

V_c : Volume de la phase coacervat.

V_d : Volume de la phase diluée.

Comme en extraction liquide-liquide classique, où l'on cherche à minimiser la quantité de solvant, il en va de même en extraction par coacervat, où l'on a intérêt à ce que la fraction volumique de coacervat soit la plus faible possible, donc que le coacervat soit le plus concentré possible en polluant à extraire.

4.2.3 Pourcentage de soluté résiduel

Ce facteur nous indique la quantité de soluté que le tensioactif n'a pas pu extraire et qui est restée dans la phase aqueuse diluée. Il est défini comme suit :

$$X_{s/d}\% = \frac{m_{s(d)}}{m_d} \times 100 \quad (4.3)$$

4.2.4 Pourcentage de tensioactif résiduel

De la même manière que l'on ne souhaite pas polluer le raffinat avec du solvant résiduel en extraction classique, là aussi, on cherche à réduire les pertes en tensioactif dans la phase aqueuse diluée, même si les tensioactifs utilisés peuvent être considérés comme biodégradables. Il peut aussi s'avérer important dans certains cas de récupérer le tensioactif, afin de le recycler pour une autre extraction. Ce pourcentage résiduel est défini par la relation suivante :

$$X_{TA/d}\% = \frac{m_{TA(d)}}{m_d} \times 100 \quad (4.4)$$

4.2.5 Conditions générales d'extraction

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, le phénol, le 1-phényléthanol et l'alcool benzylique représentent les polluants organiques et le Simulsol NW342 et le Tergitol 15-S-7 seront les tensioactifs non ioniques (solvants) utilisés au cours de ce travail.

Pour tous nos essais, la concentration initiale en soluté a été fixée à 2 g/L, cette valeur a été choisie dans le but de déterminer la capacité du tensioactif à travailler dans des milieux relativement concentrés, afin d'évaluer les performances du procédé par coacervat par rapport à celles d'autres techniques de séparation. Le choix de la concentration en tensioactif n'a pas été aussi facile, car nous savons qu'elle conditionne le point de trouble. Cependant comme nous cherchons à développer un procédé qui respecte le plus possible les conditions de la chimie verte, il est préférable de travailler avec de faibles concentrations en tensioactif. Par conséquent, pour tous les essais d'extraction, nous n'avons jamais cherché à dépasser une concentration de 10 % (mass.) en tensioactifs non ioniques. Les valeurs suivantes ont été fixées: $X_{\text{Simulsol NW342}} = 4\%$ et $X_{\text{Tergitol 15S7}} = 5\%$ (mass.) arbitrairement pour les premières mesures avant de faire une étude plus détaillée pour trouver les conditions optimales de travail.

Par ailleurs, L'étude des points de trouble des systèmes eau/tensioactif et eau/tensioactif/soluté, présentée dans le chapitre précédent, nous a permis de déterminer les plages de température des courbes de démixtion. Plusieurs chercheurs, avant nous, ont travaillé sur l'extraction par point de trouble avec d'autres tensioactifs. En général, une durée de 24h est considérée comme nécessaire pour atteindre l'équilibre entre phases (Haddou et

al., 2014). Nous avons donc systématiquement gardé nos échantillons une journée avant de procéder à leur analyse.

Compte tenu de la viscosité et de la concentration en tensioactif de la phase coacervat, les analyses ont toujours été réalisées sur la phase aqueuse diluée pour simplifier les mesures des différentes grandeurs caractéristiques de l'extraction introduites plus haut ($E\%$, ϕ_c , $X_{s/d}$, $X_{TA/d}$). Pour chaque grandeur, un lissage des résultats par une corrélation empirique sera utilisé afin de faciliter le traitement ultérieur (Goupy, 1988 ; Sado et Sado, 1991 ; Da Silva Ramos, 1996).

4.3 Modélisation

La méthode de lissage consiste à déterminer, au moyen des valeurs expérimentales, les constantes d'un polynôme, linéaire, quadratique ou cubique, qui s'ajustent le mieux aux variations de la propriété étudiée (identification paramétrique). La vérification de la pertinence de l'identification est effectuée ultérieurement par comparaison entre valeurs calculées et expérimentales. Les formes classiques des modèles sont les suivantes :

- Modèle linéaire

$$y = a_0 + a_1X + a_2T \quad (4.5)$$

- Modèle quadratique

$$y = a_0 + a_1X + a_2T + a_{12}XT + a_{11}X^2 + a_{22}T^2 \quad (4.6)$$

- Modèle cubique

$$y = a_0 + a_1X + a_2T + a_{12}XT + a_{11}X^2 + a_{22}T^2 + a_{112}X^2T + a_{122}XT^2 + a_{111}X^3 + a_{222}T^3 \quad (4.7)$$

4.3.1 Domaine expérimental

Il a été montré dans notre équipe que le modèle quadratique représentait le mieux le pourcentage d'extraction (De Barros Neto, 1999).

Selon la figure 4.1, le domaine expérimental est limité par le triangle (1, 11, 15). A partir des équations du modèle, nous avons construit des graphes en trois dimensions pour

identifier les valeurs maximales et minimales des quatre propriétés étudiées (E , $X_{s/d}$, $X_{TA/d}$ et ϕ_c) en fonction des deux paramètres (T , X_{TA}).

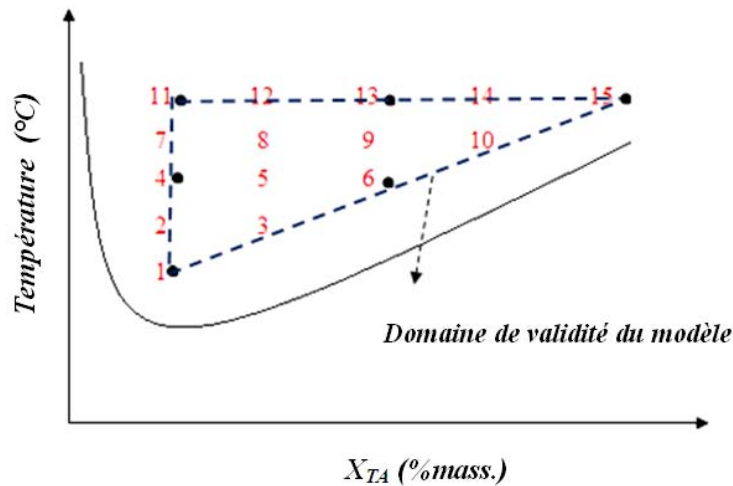


Figure 4.1 : Domaine expérimental

Tout d'abord, nous résolvons le système formé par les équations suivantes :

$$y_1 = a_0 + a_1X_1 + a_2T_1 + a_{12}X_1 T_1 + a_{11}X_1^2 + a_{22}T_1^2 \quad (4.8)$$

$$y_4 = a_0 + a_1X_4 + a_2T_4 + a_{12}X_4 T_4 + a_{11}X_4^2 + a_{22}T_4^2 \quad (4.9)$$

$$y_{11} = a_0 + a_1X_{11} + a_2T_{11} + a_{12}X_{11} T_{11} + a_{11}X_{11}^2 + a_{22}T_{11}^2 \quad (4.10)$$

$$y_6 = a_0 + a_1X_6 + a_2T_6 + a_{12}X_6 T_6 + a_{11}X_6^2 + a_{22}T_6^2 \quad (4.11)$$

$$y_{13} = a_0 + a_1X_{13} + a_2T_{13} + a_{12}X_{13} T_{13} + a_{11}X_{13}^2 + a_{22}T_{13}^2 \quad (4.12)$$

$$y_{15} = a_0 + a_1X_{15} + a_2T_{15} + a_{12}X_{15} T_{15} + a_{11}X_{15}^2 + a_{22}T_{15}^2 \quad (4.13)$$

Dans cette procédure, les valeurs expérimentales peuvent être utilisées pour déterminer les constantes du modèle polynomial. Pour réaliser ce calcul, nous avons utilisé un logiciel adapté (MATLAB Version 7.10.0, 2010) et pour construire les surfaces de réponse, nous avons utilisé STATISTICA (Version 5, 1997). De plus, les modèles ont été vérifiés par comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs prédites. Ces modèles ont une validité seulement dans leur domaine d'étude.

4.3.2 Résultats d'identification pour les solutés organiques

Rappelons que les tensioactifs pour cette étude sont le Simulsol NW342 et le Tergitol 15S7. Les paramètres opératoires sont : X_{TA} de 2 à 10 % (mass.) et la température de 26 °C à

42 °C pour le NW342 et de 38 °C à 46 °C pour le 15S7. Les quatre grandeurs caractéristiques ont été mesurées à l'équilibre après 24h.

L'identification paramétrique a conduit aux résultats suivants :

a) pour le phénol

$$E_{NW342} = 35,32 + 12,24x + 0,15T - 0,11xT - 0,39x^2 + 0,4410^{-2}T^2 \quad (4.14)$$

$$E_{15-S-7} = 93,69 + 5,08x - 2,57T + 0,14xT - 0,56x^2 + 0,026T^2 \quad (4.15)$$

$$X_{s/d,NW342} = (144,49 - 23,89x - 0,88T + 0,19xT + 0,87x^2)10^{-3} \quad (4.16)$$

$$X_{s/d,15-S-7} = (75,00 + 14,00x + 1,75T - 0,87xT + 1,50x^2)10^{-3} \quad (4.17)$$

$$X_{T,w,NW342} = 31,53 - 0,42x - 1,40T - (1,41xT - 13x^2 - 1,91T^2)10^{-2} \quad (4.18)$$

$$X_{T,w,15-S-7} = 11,68 + 1,80x - 0,38T - (3,87xT - 1,28x^2 - 0,50T^2)10^{-2} \quad (4.19)$$

$$\phi_{cNW342} = (94,815 + 40,64x - 4,52T - 1,15xT + 1,98x^2 + 0,08T^2)10^{-3} \quad (4.20)$$

$$\phi_{c15-S-7} = -1,14 + 0,18x + (55,08T - 4,17xT + 5,21x^2 - 0,62T^2)10^{-3} \quad (4.21)$$

b) pour le 1-phényléthanol

$$E_{PE,NW342} = 23,82 + 9,89x - 0,04T + 0,11xT - 0,79x^2 - 0,2310^{-2}T^2 \quad (4.22)$$

$$E_{PE,15-S-7} = -369,29 + 21,19x + 16,52T - 0,26xT - 0,41x^2 - 0,17T^2 \quad (4.23)$$

$$X_{s/d,NW342} = 177,69 - 15,03x - 1,55y - 0,40xT + 1,75x^2 + 0,04T^2)10^{-3} \quad (4.24)$$

$$X_{s/d,15-S-7} = 1,21 + 0,01x - 0,05T - (0,07xT - 0,12x^2 - 5,40)10^{-2}T^2 \quad (4.25)$$

$$X_{NW342,W} = 33,46 + 1,22x - 1,59T - (6,37xT - 17x^2 - 2,37T^2)10^{-2} \quad (4.26)$$

$$X_{15-S-7,W} = 61,21 + 0,82x - 2,59T - (1,50xT - 1,40x^2 - 2,96T^2)10^{-2} \quad (4.27)$$

$$\phi_{cNW342} = 0,18 + (56,47x - 13,37T - 1,56xT + 1,46x^2 + 0,26T^2)10^{-3} \quad (4.28)$$

$$\phi_{c15-S-7} = 0,46 + 0,28x - (30,17T + 4,58xT + 1,25x^2 - 0,42T^2)10^{-3} \quad (4.29)$$

c) pour l'alcool benzylique

$$E_{AB,NW342} = 28,67 + 6,14x - 0,52T - 0,016xT - 0,0134x^2 + 0,011T^2 \quad (4.30)$$

$$E_{AB,15-S-7} = 305,13 + 10,61x - 12,46T - 0,01xT - 0,41x^2 + 0,14T^2 \quad (4.31)$$

$$X_{s/d,NW342} = (181,03 - 9,41x - 0,83T - 0,13xT + 0,49x^2)10^{-3} \quad (4.32)$$

$$X_{s/d,15-s-7} = 0,31 + (24,62x - 9,82T - 0,71xT + 0,21x^2 + 0,14T^2)10^{-3} \quad (4.33)$$

$$X_{NW342,W} = 24,75 - 0,87x - 0,84 + (16x^2 + 1,04T^2) 10^{-2} \quad (4.34)$$

$$X_{15-s-7,W} = 64,19 + 0,74x - 2,71T - (1,25xT - 1,15x^2 - 3,09T^2) 10^{-2} \quad (4.35)$$

$$\phi_{c_{NW342}} = 0,21 + (13,53x - 8,75T - 1,35xT + 5,83x^2 + 0,15T^2)10^{-3} \quad (4.36)$$

$$\phi_{c_{15-s-7}} = 3,51 + 0,21x - 0,16T - (0,21xT + 0,44x^2 - 0,19T^2)10^{-2} \quad (4.37)$$

4.3.3 Interprétation des résultats

4.3.3.1 Pourcentage d'extraction

Les courbes (Figures 4.2 – 4.4), obtenues par les modèles quadratiques, nous donnent l'allure générale de la variation du pourcentage d'extraction des trois polluants à l'aide des deux tensioactifs, pour différentes combinaisons de température et de concentration initiale en tensioactif.

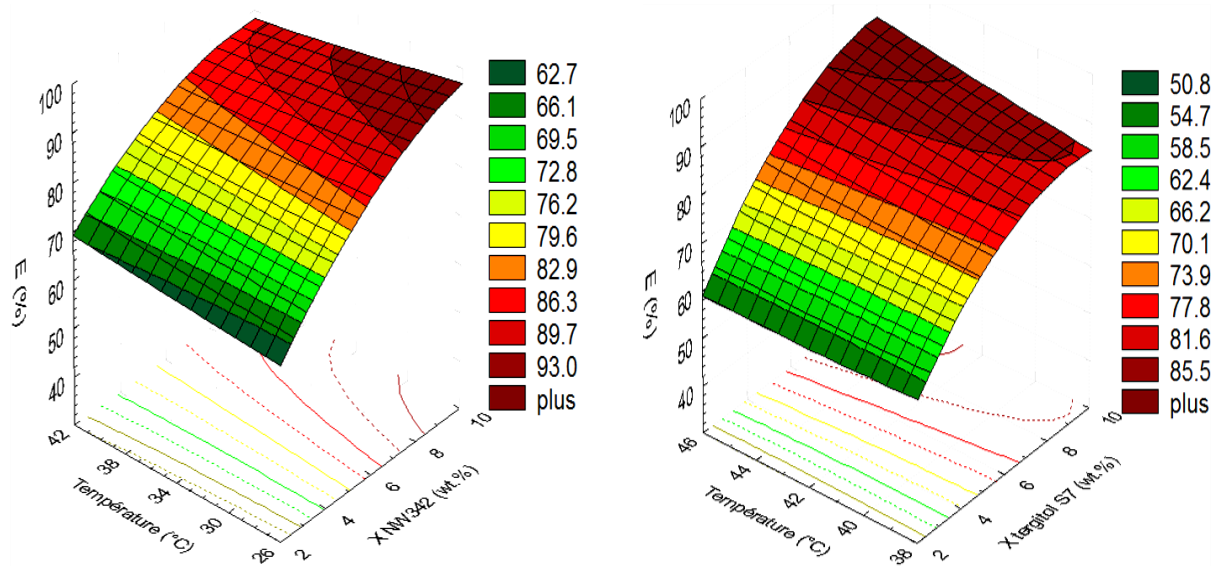


Figure 4.2 : Surfaces de réponse en 3D pour le phénol, $E\% = f(XTA, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.14 et 4.15]

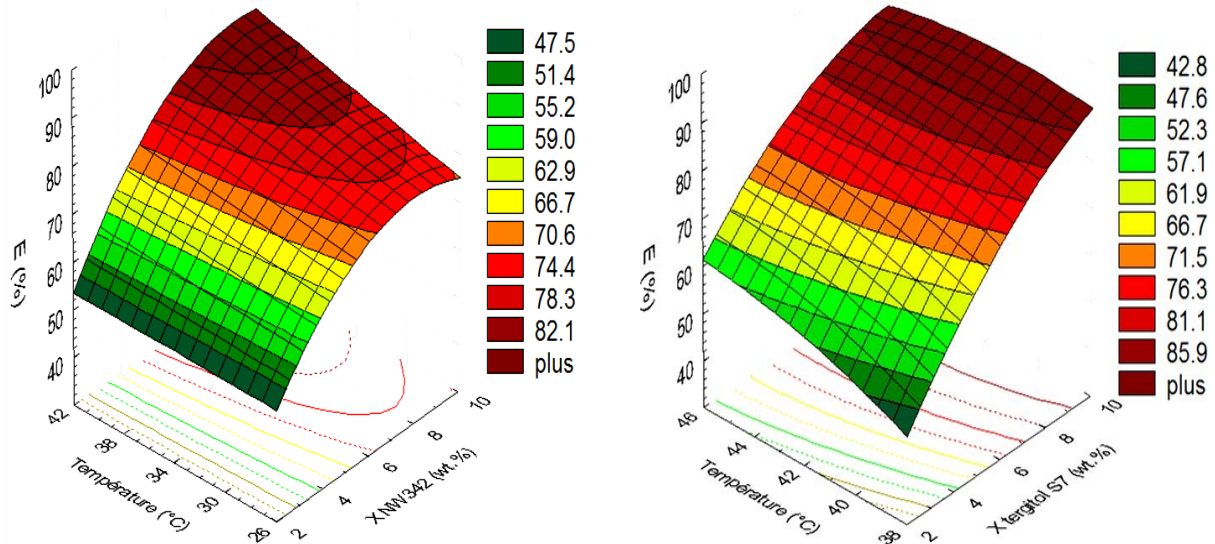


Figure 4.3 : Surfaces de réponse en 3D pour le 1-phénylethanol, $E\% = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.22 et 4.23]

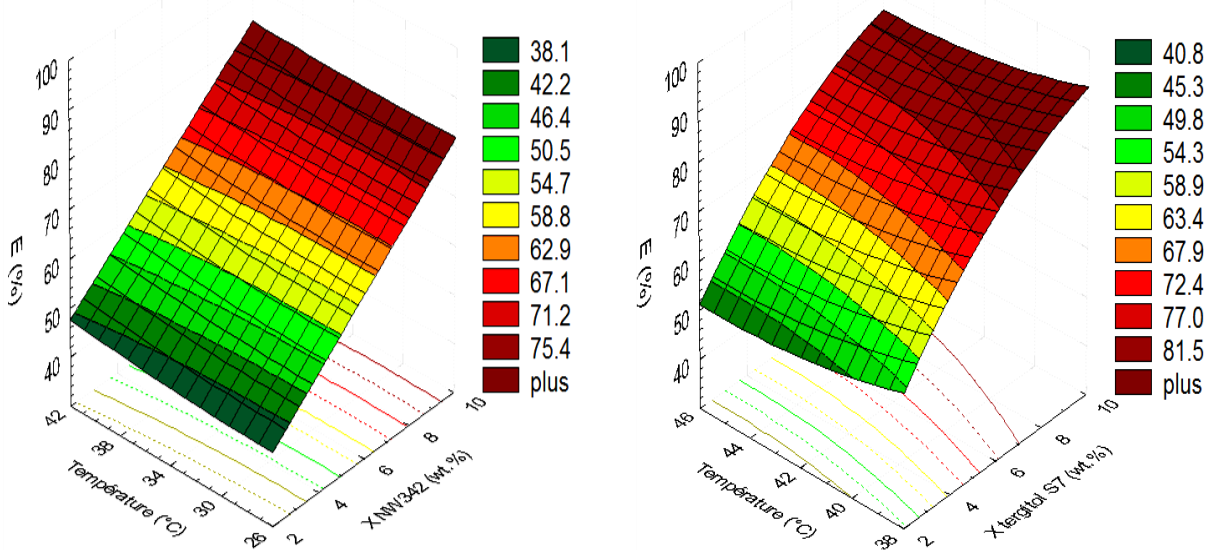


Figure 4.4 : Surfaces de réponse en 3D pour l'alcool benzyle, $E\% = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.30 et 4.31]

Plusieurs travaux ont montré par le passé que le pourcentage d'extraction est lié à l'écart de température entre le point de trouble de la solution et la température d'extraction (Frederich, 2011). Néanmoins, même si le pouvoir d'extraction augmente avec la température, la tendance s'inverse si on chauffe excessivement le système de phases. Certains auteurs ont préconisé un écart optimal entre ces deux valeurs et ils ont démontré par la suite qu'une différence maximale de 10 °C était acceptable sachant qu'en général une différence de 5 °C par rapport à la température de trouble s'avérait être favorable au processus d'extraction (Haddou, 2003). Il n'en demeure pas moins que ces conclusions ne sont pas nécessairement applicables à tous les tensioactifs. C'est pourquoi, nous nous sommes autorisés à opérer avec

des écarts de températures parfois plus importants. Souvenons nous que dans la gamme de concentrations en tensioactif étudiée ($2\% < X_{TA} < 10\%$), les deux tensioactifs (Simulsol NW342 et Tergitol 15S7) présentent des courbes de démixtion pratiquement horizontales (voir Figure 3.2).

Les résultats montrent que le pourcentage d'extraction par un simple contact peut atteindre dans certaines conditions des valeurs supérieures à 80% pour ces trois solutés. Même si nos deux tensioactifs n'ont pas une formule chimique similaire, ils ont tous les deux un pouvoir d'extraction du même ordre de grandeur. Au passage, ce constat démontre que l'extraction par point de trouble est très efficace, en particulier aux solutions les plus concentrées en TA. Prenons à titre d'exemple la concentration maximale en TA, c'est-à-dire 10% massique, nous pouvons constater qu'en un seul contact le pouvoir d'extraction, E , est de 90% pour le phénol, de 84% pour le 1-phényléthanol, de 80% pour l'alcool benzylique avec le NW342 et de 89% pour le phénol à 42°C, de 85% pour le 1-phényléthanol, de 84% pour l'alcool benzylique avec le Tergitol à 46 °C.

Pour les trois solutés, l'augmentation de la concentration en tensioactif améliore le pouvoir d'extraction. Quant à l'effet de la température, l'optimum en température sur les courbes de réponse est plus délicat à déterminer. Pour l'instant, retenons que l'ordre de grandeur pour la température opératoire est de 30 °C pour le Simulsol NW342 et de 42 °C pour le Tergitol 15S7.

4.3.3.2 Pourcentage de soluté résiduel dans la phase diluée

Là encore, nous avons tracé les surfaces spécifiques des réponses en concentration résiduelle en polluant dans la phase diluée (Figures 4.5 - 4-7).

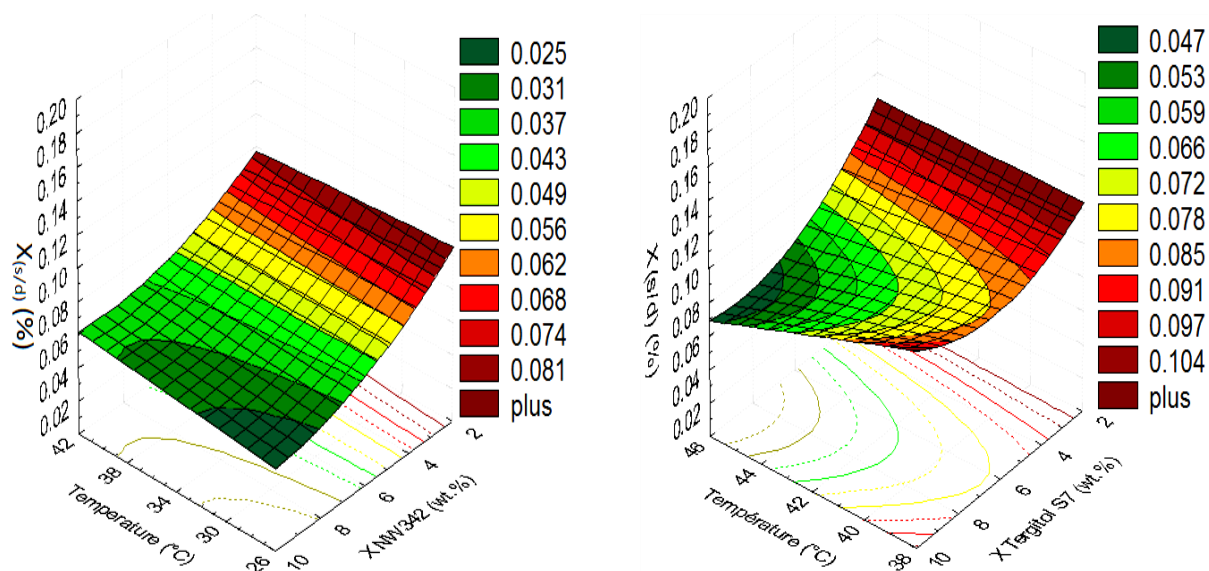


Figure 4.5 : Surfaces de réponse en 3D pour le phénol, $X_{s/d} = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.16 et 4.17]

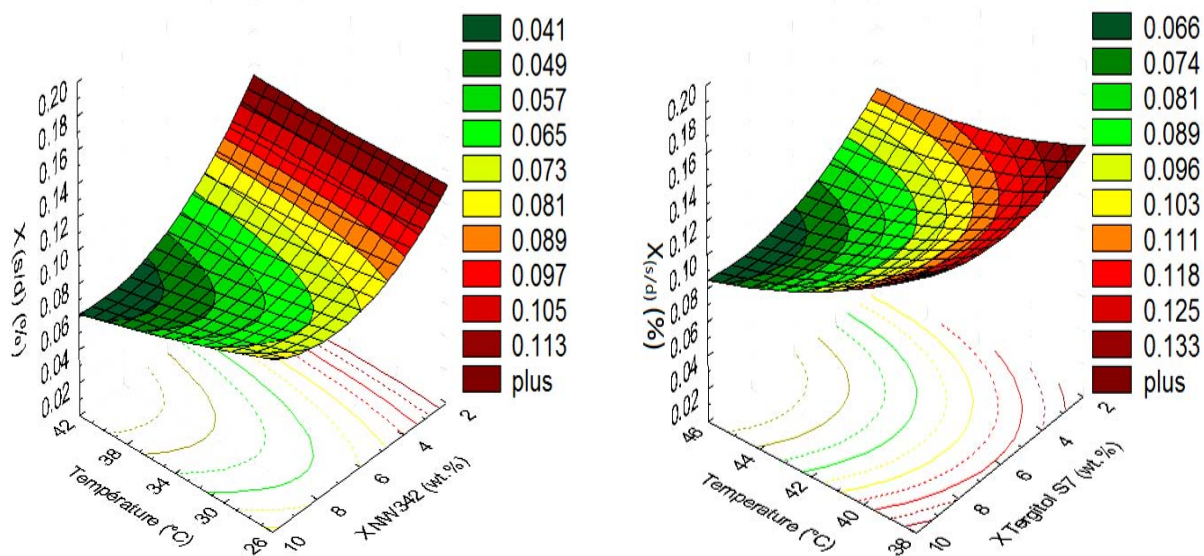


Figure 4.6 : Surfaces de réponse en 3D pour le 1-phényléthanol, $X_{s/d} = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.24 et 4.25]

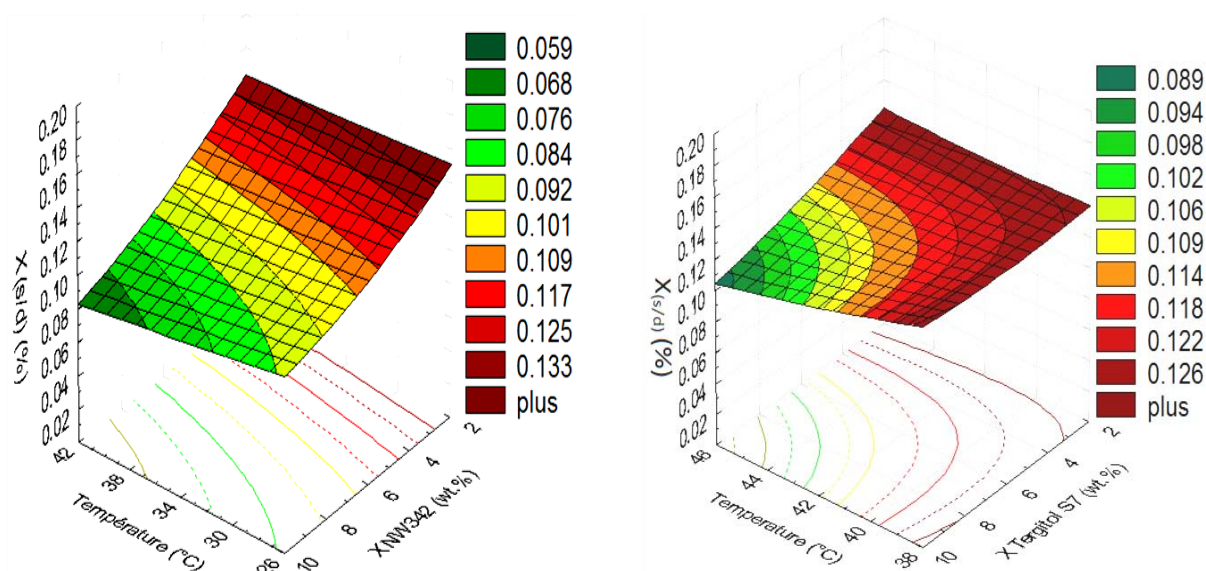


Figure 4.7 : Surfaces de réponse en 3D pour l'alcool benzylique, $X_{s/d} = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.32 et 4.33]

On s'attend bien naturellement à ce que l'évolution de la concentration en soluté dans la phase diluée soit à l'inverse de celle du pourcentage d'extraction, et effectivement, les résultats montrent que $X_{s/d}$ augmente aux faibles valeurs de concentrations en tensioactif. On remarque aussi que les allures sont légèrement différentes les unes des autres. Le Simulsol NW342 reste le plus efficace aussi bien avec le phénol puis avec le 1-phényléthanol mais moins bien pour l'alcool benzylique. D'une manière générale, on retiendra que le pourcentage de soluté dans la phase aqueuse diminue lorsque la concentration en TA augmente, et augmente légèrement avec la température (Hinze, 1992 ; Haddou et al., 2014).

4.3.3.3 Pourcentage de tensioactif résiduel dans la phase diluée

Les courbes des réponses sont présentées sur les Figures 4.8 - 4.10.

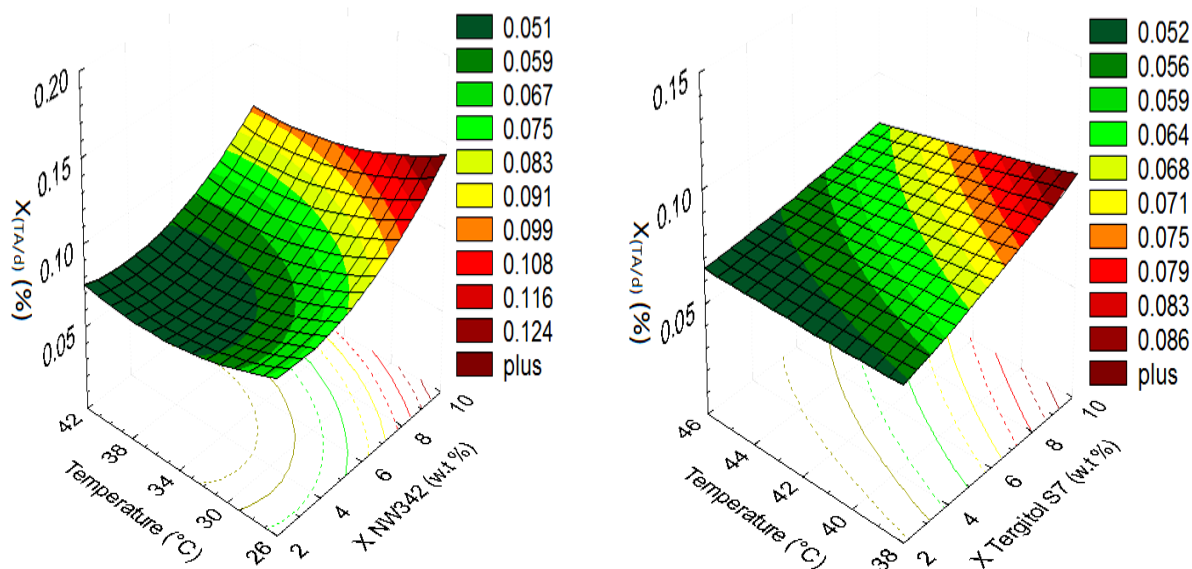


Figure 4.8 : Surfaces de réponse en 3D pour phénol, $X_{TA/d} = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.18 et 4.19]

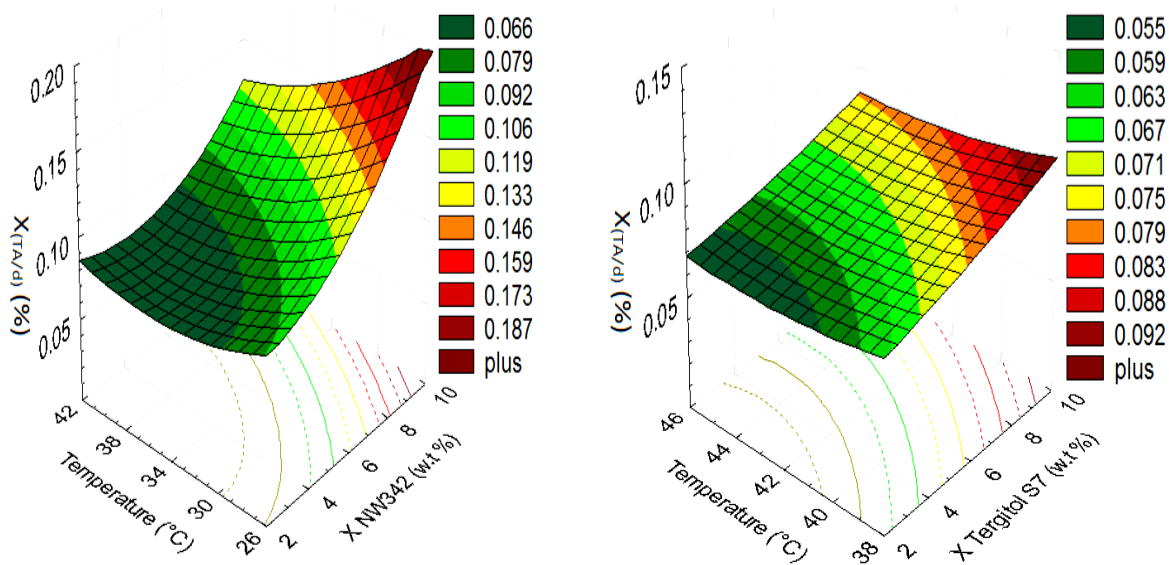


Figure 4.9 : Surfaces de réponse en 3D pour le 1-phényléthanol, $X_{TA/d} = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.26 et 4.27]

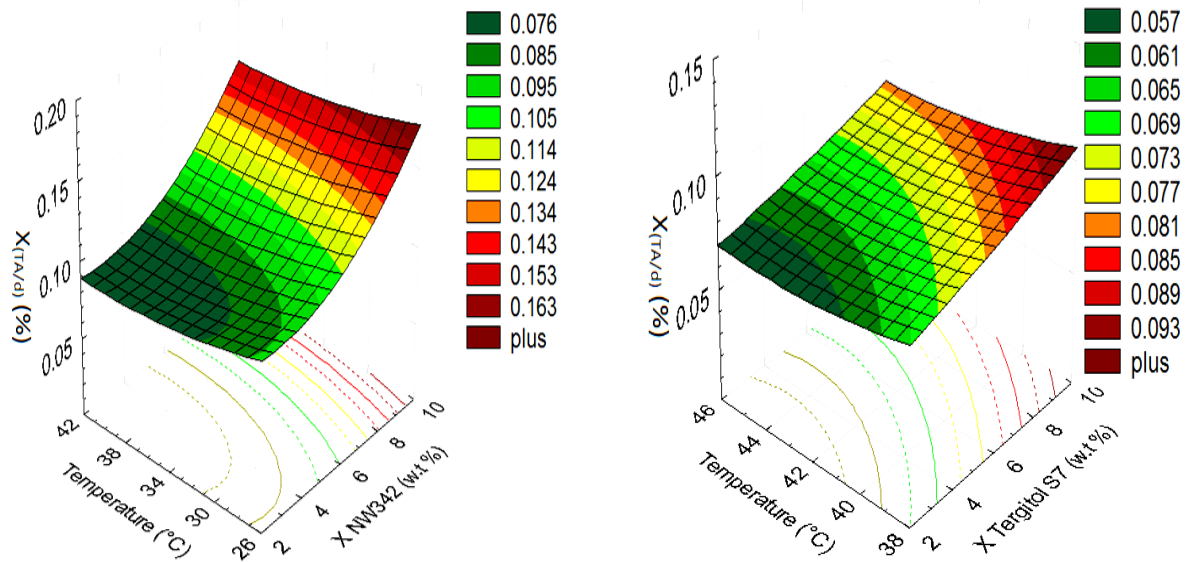


Figure 4.10 : Surfaces de réponse en 3D pour l'alcool benzylique, $X_{TA/d} = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.34 et 4.35]

Même si les tensioactifs non ioniques utilisés dans ce travail sont connus pour leurs bonnes biodégradabilités, la concentration en agent tensioactif résiduel est un paramètre très important car les pertes élevées de tensioactifs dans la phase diluée peuvent compromettre la fiabilité du procédé. Les figures (4.8-4.10) présentent une allure assez logique, car à l'augmentation de la concentration initiale en tensioactif correspond automatiquement une augmentation de sa concentration résiduelle en phase diluée. Il en est de même avec une augmentation de la température.

4.3.3.4 Fraction volumique de coacervat

Les courbes de réponses sont présentées dans les Figures 4.11 - 4.13.

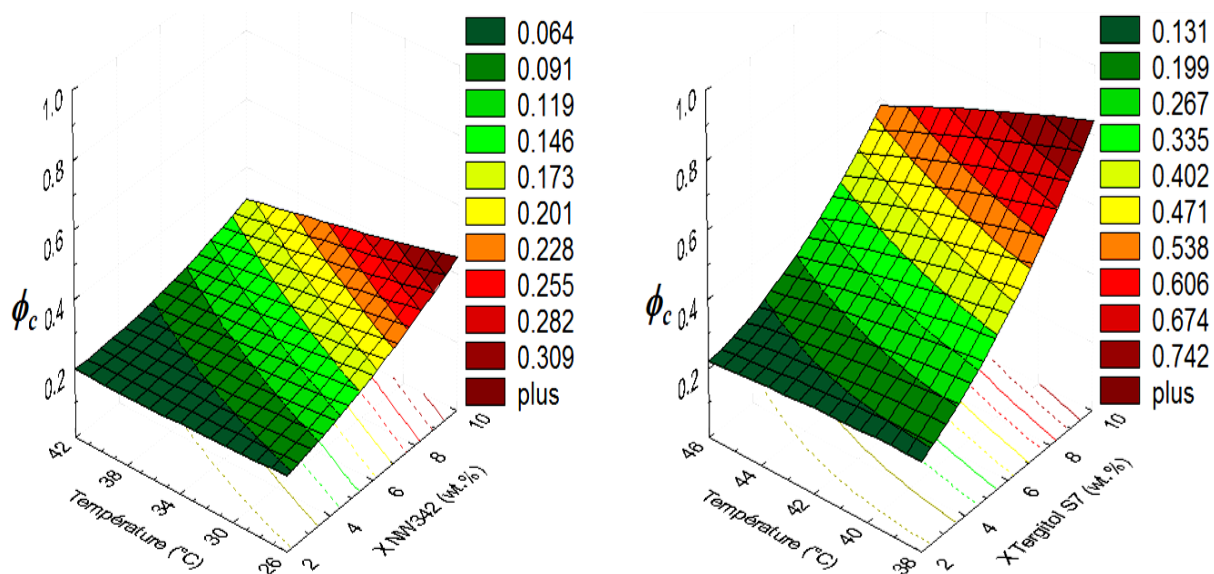


Figure 4.11 : Surfaces de réponse en 3D pour le phénol, $\phi_c = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.20 et 4.21]

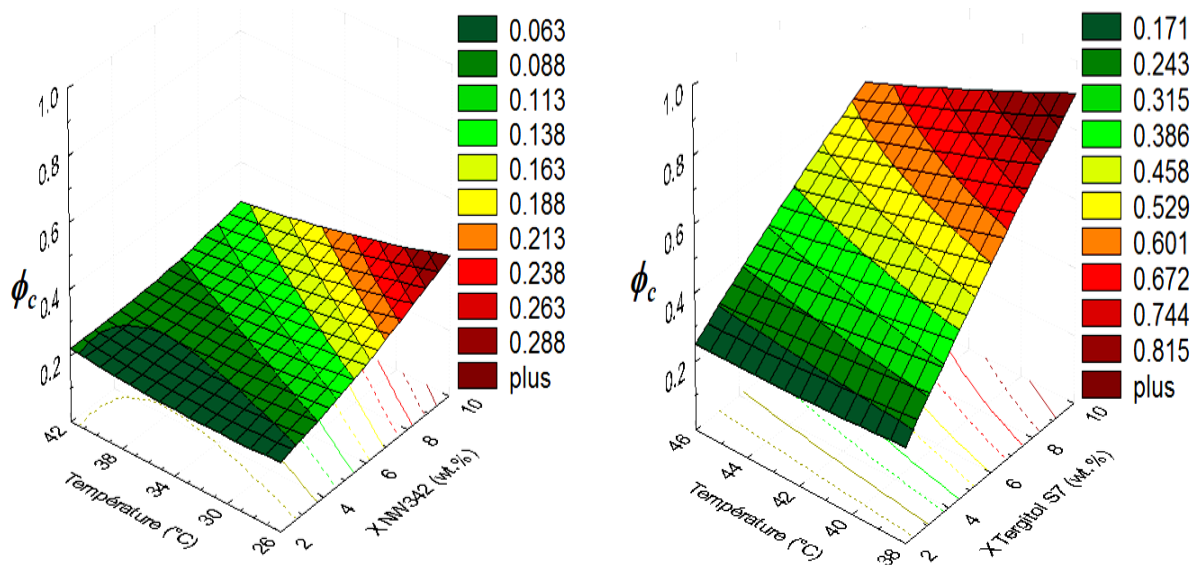


Figure 4.12 : Surfaces de réponse en 3D pour le 1-phényléthanol, $\phi_c = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.28 et 4.29]

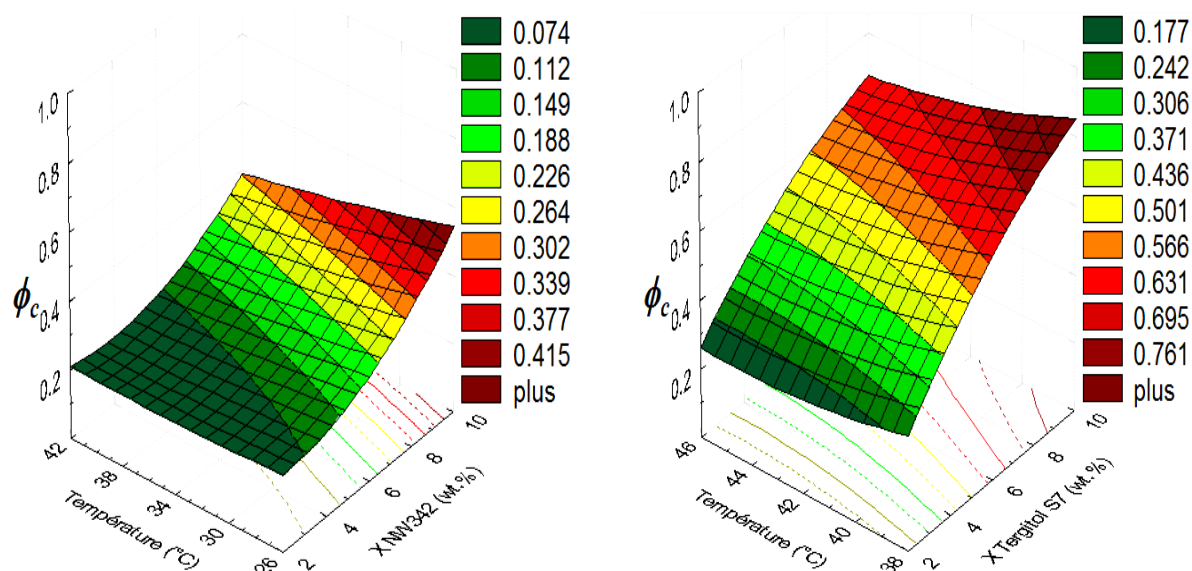


Figure 4.13 : Surfaces de réponse en 3D pour l'alcool benzylique, $\phi_c = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.36 et 4.37]

D'après ces résultats, il est clair que les fractions volumiques de coacervat restent moyennement basses pour le Simulsol NW342 comparées à celles données par le Tergitol 15-S-7 quelles que soient les conditions. Ce qui constitue un avantage important pour le procédé. En outre, on voit que les fractions volumiques de coacervat décroissent légèrement avec la température, et ce pour les deux tensioactifs et les trois solutés étudiés.

Etant donné la forme du diagramme de phases des tensioactifs, la fraction volumique du coacervat diminue quand on s'éloigne de la branche droite de la courbe de démixtion (De Barros Neto, 1999). On a toujours intérêt à utiliser moins de tensioactif pour avoir un coacervat de plus faible volume même si cela doit diminuer un peu le pourcentage d'extraction. On sait aussi que les concentrations élevées en agents tensioactifs provoquent plus de perte de tensioactif dans la phase diluée. Ainsi, pour l'optimisation du procédé, on sera amené à faire des compromis entre les quatre grandeurs étudiées. Ce constat a également été fait par d'autres auteurs (Ghouas et al., 2014 ; Haddou, 2003 ; Haddou et al., 2003).

4.3.4 Extraction des espèces métalliques

Rappelons que les deux solutés choisis pour cette étude sont : le nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) et le molybdate de sodium (Na_2MoO_4). Pour extraire le nitrate de plomb, nous utiliserons un mélange de Simulsol NW342 et de dodécylsulfate de sodium (SDS), tandis que l'extraction du molybdate de sodium nécessitera un tensioactif cationique : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

L'extraction des solutés métalliques par micelles mixtes nécessite l'utilisation de deux types de tensioactifs, un non ionique pour la séparation de phases et un ionique (anionique ou cationique selon le type de soluté) pour la complexation.

4.3.4.1 Les micelles mixtes

La formation de micelles mixtes dans les solutions contenant des tensioactifs ioniques et non ioniques a été étudiée en détail. Elle donne souvent lieu par synergie à un abaissement de la CMC par rapport à la micellisation des espèces pures (Rosen et al., 1994). L'analyse de la température de trouble permet aussi de confirmer la formation des micelles mixtes. Ainsi, les tensioactifs ioniques (SDS ou CTAB), que nous avons utilisés, élèvent le point de trouble (voir chapitre 3). Ceci peut être expliqué par la répulsion électrostatique entre les têtes polaires chargées quand celles-ci sont rassemblées à la périphérie de la micelle. Cette répulsion est la force principale qui s'oppose à l'apparition du point de trouble.

La figure 4.14, montre que ces agrégats micellaires sont formés d'un cœur micellaire constitué de chaînes hydrophobes et d'une surface micellaire constituée à la fois de groupes polaires neutres et chargés.

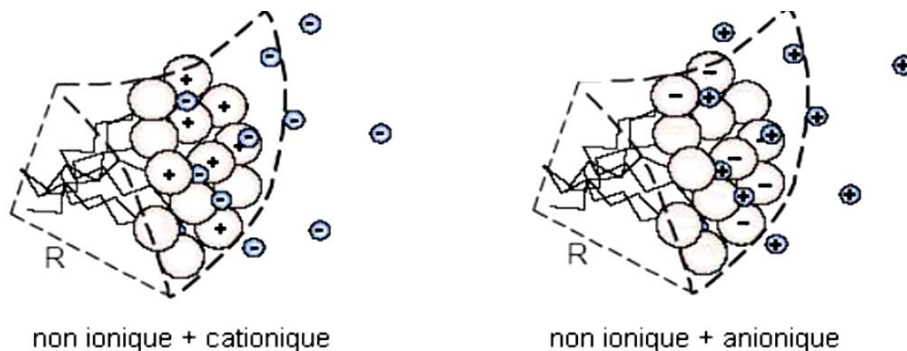


Figure 4.14 : Exemples de micelles mixtes (Duarte, 2005)

On considère le rapport entre les concentrations des deux tensioactifs (R_{12}) :

$$R_{12} = \frac{\text{Concentration du tensioactif ionique}}{\text{Concentration du tensioactif non ionique}} = \frac{x_1}{x_2} \quad (4.38)$$

4.3.4.2 Effet de la concentration en tensioactif non ionique sur l'efficacité de l'extraction par micelles mixtes

Grace aux résultats sur l'effet du SDS sur le point de trouble du Simulsol NW342 et du Tergitol 15-S-7 (chap. 3), le Simulsol NW342 a été retenu pour les essais d'extraction d'électrolytes. Son point de trouble est faible comparé à celui du Tergitol 15-S-7.

Nous attirons l'attention des lecteurs sur le fait que les concentrations du SDS ou du CTAB utilisées sont très faibles ; nous n'allons donc pas nous intéresser à la concentration du tensioactif ionique restante dans la phase diluée.

Comme pour l'extraction des solutés organiques on garde les mêmes facteurs d'évaluation de l'efficacité de l'extraction par point de trouble pour les substances métalliques.

Le pourcentage d'extraction, la fraction volumique du coacervat et la concentration en plomb dans la phase diluée sont déterminés pour différentes concentrations du tensioactif non ionique de 2 à 10% massique avec deux concentrations du tensioactif anionique (SDS) : 0,1% et 0,15% massique, (ce qui fait que R_{12} varie de 0,01 à 0,075). Les résultats de l'ensemble de ces trois paramètres sont illustrés par les Figures 4.15 à 4.17.

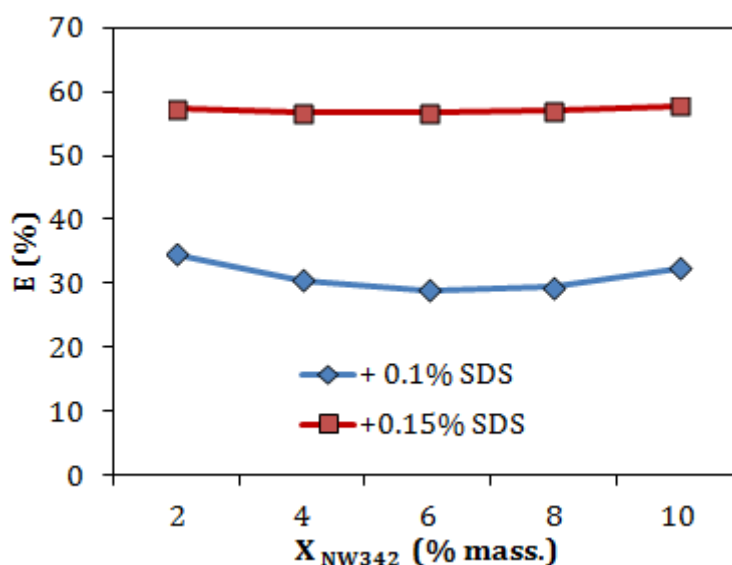


Figure 4.15 : Evolution du pourcentage d'extraction en fonction d'oxo-C10E3P4E2 à (0.1%) SDS et (0.15%) SDS, $[Pb^{2+}] = 0,9$ g/L ; $T = 42$ °C

Sur la figure 4.15, on constate que lorsque la concentration initiale en tensioactif anionique passe de 0,1% à 0,15% le pouvoir d'extraction augmente de près de 25%. Le cation métallique (Pb^{2+}) en solution est attiré vers les charges négatives de la surface des micelles par des forces électrostatiques de type van der Waals ou colombiennes et la charge positive du cation doit être contrebalancée par une quantité équivalente de charges négatives sur la surface micellaire (ions sulfates). Le plomb étant divalent et les ions du tensioactif de charge négative étant monovalents ($C_{12}H_{25}SO_3^-$), on s'attend donc tout naturellement à ce que l'augmentation de la concentration en SDS s'accompagne d'une meilleure efficacité d'extraction.

On note également que le pouvoir d'extraction ne dépend pratiquement pas de la concentration en tensioactif non ionique, et ce quelle que soit la charge en SDS. Ce résultat peut surprendre au premier abord, car l'ajout de tensioactif non ionique devrait contribuer à abaisser la charge globale de la micelle mixte, R_{12} diminuant en conséquence. Mais il faut se souvenir que le SDS déplace la courbe de démiction du NW 342, et de manière d'autant plus importante que l'on s'approche des valeurs faibles des concentrations en non ionique. Sachant que nous avons opéré ici à température constante, il faut donc s'attendre à ce que l'écart entre cette température opératoire fixe et la température de trouble ne fasse qu'augmenter en allant vers les plus fortes concentrations en non ionique, cet écart étant par contre favorable au pouvoir d'extraction. Il y a donc compétition entre ces deux effets antagonistes, qui résulte en une valeur pratiquement constante de l'efficacité d'extraction.

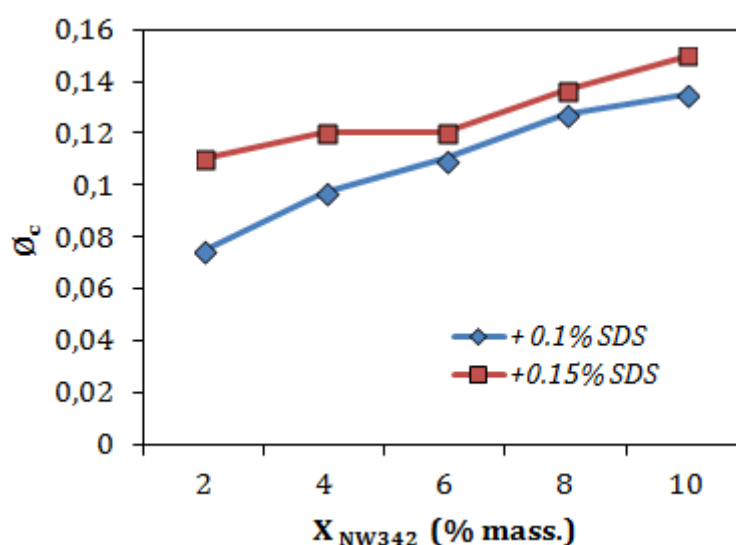


Figure 4.16 : Evolution de la fraction volumique en fonction d'oxo-C10E3P4E2 à (0.1%) SDS et (0.15%) SDS, $[Pb^{2+}] = 0,9$ g/L ; $T = 42$ °C

La Figure 4.16, montre que la fraction volumique de coacervat augmente progressivement avec la concentration en tensioactif non ionique sur tout l'intervalle allant de 2 à 10% d'oxo-C10E3P4E2. Cette augmentation est peut être due à l'enrichissement progressif en micelles mixtes. En outre, nous observons que l'ajout de SDS génère des fractions volumiques un peu plus importantes à 0,15%.

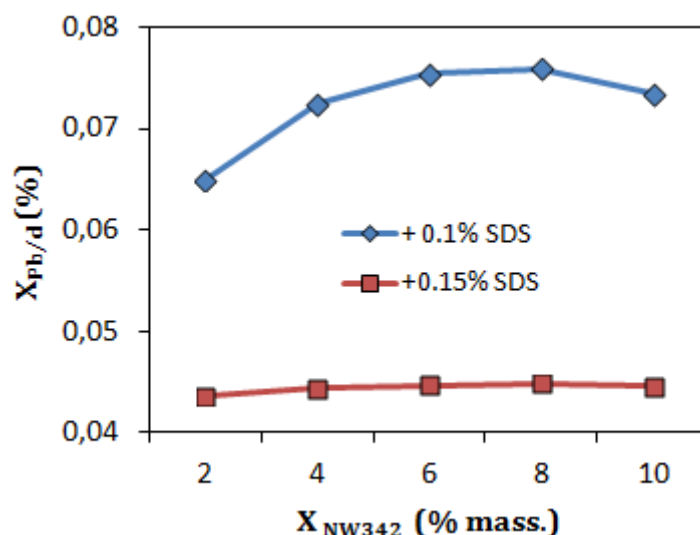


Figure 4.17 : Evolution du pourcentage du soluté en fonction d'oxo-C₁₀E₃P₄E₂ à (0.1%) SDS et (0.15%) SDS, [Pb²⁺] = 0,9 g/L ; T = 42 °C

Sur la Figure 4.17, l'évolution du pourcentage massique en plomb résiduel dans la phase diluée est portée en fonction de la concentration initiale en oxo-C₁₀E₃P₄E₂. Avec le SDS à 0,1% les valeurs sont bien supérieures à celles obtenues avec le SDS à 0,15%. Ce qui est cohérent, avec l'évolution du pourcentage d'extraction et de la fraction volumique.

4.3.4.3 Effet de la température sur le pourcentage d'extraction

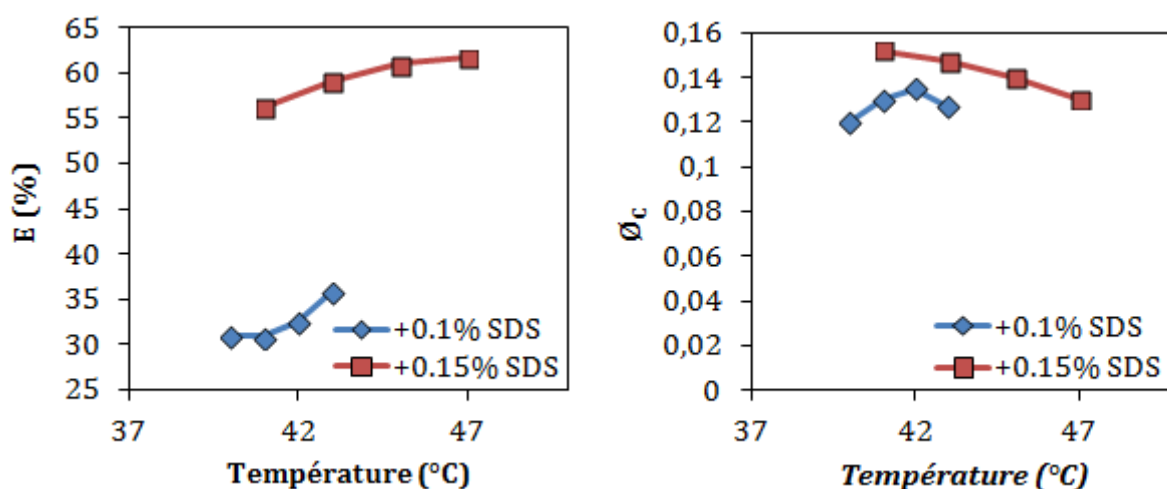


Figure 4.18 : Evolution du E% et ϕ_c en fonction de la température à (10%) NW342 pour (0.1%) SDS et (0.15%) SDS, [Pb²⁺] = 0,9 g/L

On connaît l'importance de l'effet de la température sur le procédé d'extraction par point trouble. La Figure 4.18, montre l'effet de la température sur le pouvoir d'extraction ainsi que sur la fraction volumique de coacervat pour une concentration fixe du Simulsol NW342. Sachant que la température tend à défavoriser la dissociation des contre-ions pour le TA

ionique, c'est-à-dire quelle augmente le caractère hydrophile. Les courbes présentées sur la Figure 4.19 ne montrent pas le même comportement, pour 0,1% SDS le pouvoir d'extraction augmente légèrement tandis que la fraction volumique augmente avant de décroître après 42°C. Pour 0,15% SDS le pouvoir d'extraction s'améliore avec le réchauffement du système tandis que la fraction volumique diminue progressivement. La gamme de températures étudiées avec 0,1% SDS est cependant très faible.

4.3.4.4 Modélisation

De la même façon que pour les solutés organiques, nous avons étudié l'évolution des grandeurs caractéristiques de l'extraction dans la gamme des conditions opératoires :

- X_{TA} allant de 2 à 10 (% mass.) ;
- pour l'extraction du plomb : températures de 40°C à 48°C avec le NW342 et 0,1 (%mass.) et 0,15 (% mass.) de SDS,
- pour l'extraction du molybdène : températures comprises entre 54 °C et 62 °C avec le NW342 et 0,2 (% mass.) de CTAB.

Les quatre grandeurs caractéristiques de l'extraction par contact simple ont été mesurées après 3h, ce temps de contact a été choisi à partir d'une étude de la cinétique d'extraction qu'on détaillera par la suite.

Les résultats sont les suivants (dans l'ordre des grandeurs mesurées) :

$$E_{(pb)} = -232,68 - 2,88x + 12,90T + 0,05xT + 0,05x^2 - 0,14T^2 \quad (4.39)$$

$$E_{(Mo)} = -678,26 - 3,12x + 24,10T + 0,05xT + 0,05x^2 - 0,20T^2 \quad (4.40)$$

$$X_{(pb/d)} = (317,15 + 3,20x - 12,05T - 0,06xT - 0,03x^2 + 0,13T^2)10^{-3} \quad (4.41)$$

$$X_{(Mo/d)} = (6330 + 38,00x - 194,09T - 0,55xT - 0,65x^2 + 2,00T^2)10^{-4} \quad (4.42)$$

$$X_{(TA/d,pb)} = (832,25 - 4,18x - 37,98T + 0,49xT - 0,89x^2 + 0,43T^2)10^{-4} \quad (4.43)$$

$$X_{(TA/d,Mo)} = (-18,59 + 4,29x + 0,62T - 0,08xT + 0,10x^2 - 4 \cdot 10^{-3}T^2)10^{-3} \quad (4.44)$$

$$\phi_{(pb)} = (-39,18 + 0,50x + 2,53T - 0,01xT + 0,04x^2 - 0,03T^2)10^{-2} \quad (4.45)$$

$$\phi_{(Mo)} = (-228,43 + 0,75x + 7,62T - 0,01x^2 - 0,06T^2)10^{-2} \quad (4.46)$$

Les représentations graphiques des réponses sont données dans les figures ci-dessous, que nous allons commenter dans les paragraphes qui suivent.

4.3.4.5 Pourcentage d'extraction

De nombreux travaux montrent l'influence de la concentration en agent tensioactif et de la température sur le pourcentage d'extraction des solutés métalliques (Duarte, 2005 ; Ojeda et al., 2012 ; Kumari et al., 2013).

Sachant que comme on l'a déjà vu (fig. 4.15) le tensioactif clé est le TA ionique, car il a le rôle de complexant, il apparaît sur la figure (4.19) que le pourcentage d'extraction du plomb augmente légèrement avec la concentration en NW342 dans la solution. Toutefois, si l'augmentation de la concentration initiale en SDS conduit bien à de meilleurs résultats de séparation des ions plomb, il s'ensuit une augmentation de la température de séparation. Ce résultat se comprend, car, comme on l'a constaté précédemment dans le chapitre 3 (Figures 3.6 et 3.7), les tensioactifs ioniques élèvent la température de trouble de manière importante. En ce qui concerne l'extraction du molybdène, la courbe de démixtion est assez plate et évolue peu en fonction de la température mais il n'en demeure pas moins que les meilleures conditions d'extraction sont atteintes pour $X_{TA} = 10\%$ (mass.) à 62°C .

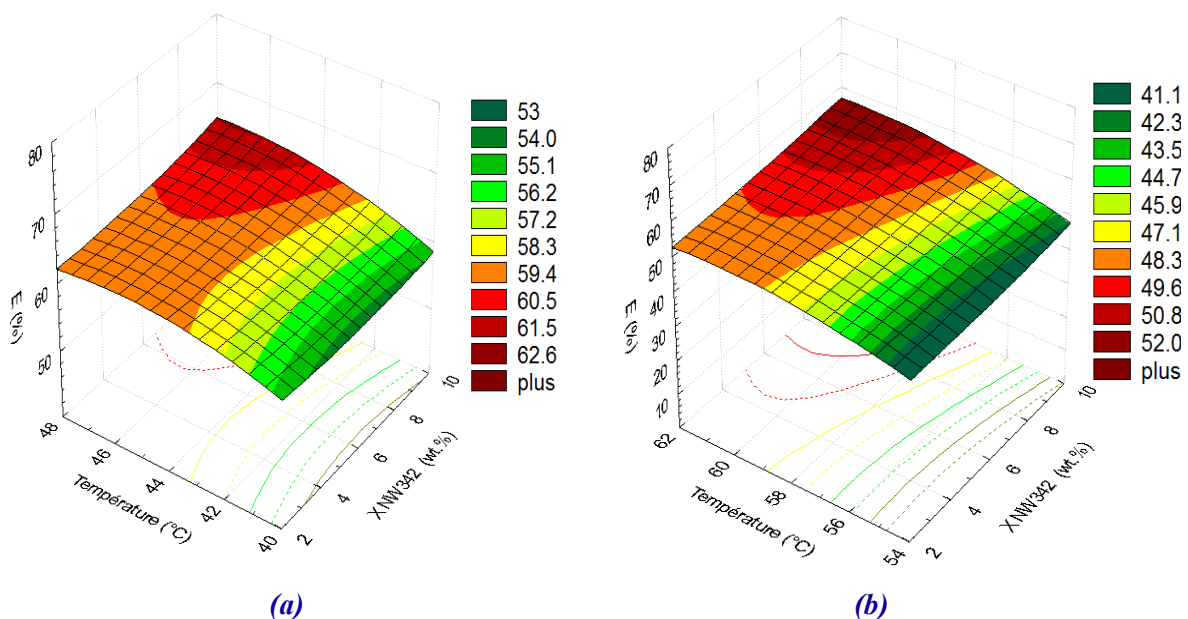


Figure 4.19 : Surfaces de réponse en 3D pour $E\% = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.39 et 4.40] avec (a) Plomb, (b) Molybdène

4.3.4.6 Concentration résiduelle en soluté ($X_{s/d}$)

Les résultats de la figure 4.20, montrent que le pourcentage d'ions métalliques résiduels dans la phase diluée $X_{s/d}$ reste presque constant lors de l'augmentation de X_{TA} pour Pb et Mo.

Par contre, à plus haute concentration en X_{TA} , on obtient une fraction volumique plus importante. En conclusion, l'ensemble de ces observations nous amène à utiliser des concentrations en X_{TA} aux alentours de 4% (mass.) pour la suite du travail.

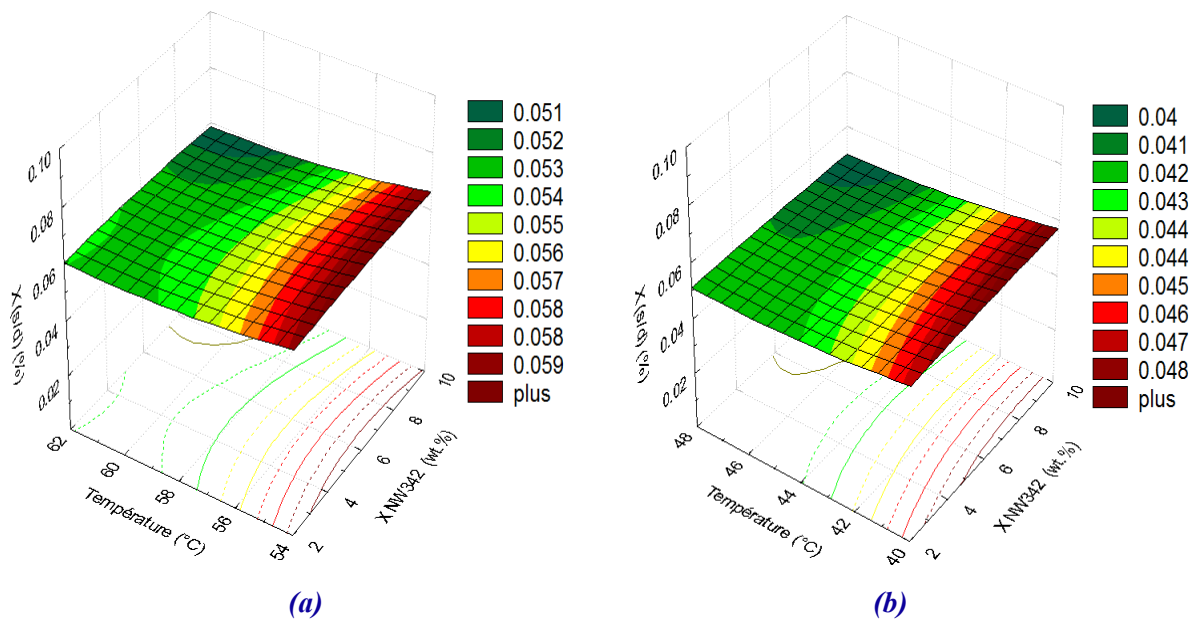


Figure 4.20 : Surfaces de réponse en 3D pour $X_{s/d} = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.41 et 4.42] avec (a) Plomb, (b) Molybdène

4.3.4.7 Concentration résiduelle en tensioactif non ionique ($X_{TA/d}$)

La concentration en tensioactif résiduel ($X_{TA/d}$) est un paramètre très important. Quant au TA ionique, même si sa concentration n'a pas fait l'objet de mesures, car les quantités initiales utilisées sont très faibles, il est cependant envisageable de déterminer sa valeur si besoin (voir chapitre 1). Les figures montrent que la concentration résiduelle en agent tensioactif est faible à faible concentration initiale en tensioactif et augmente en fonction de la température.

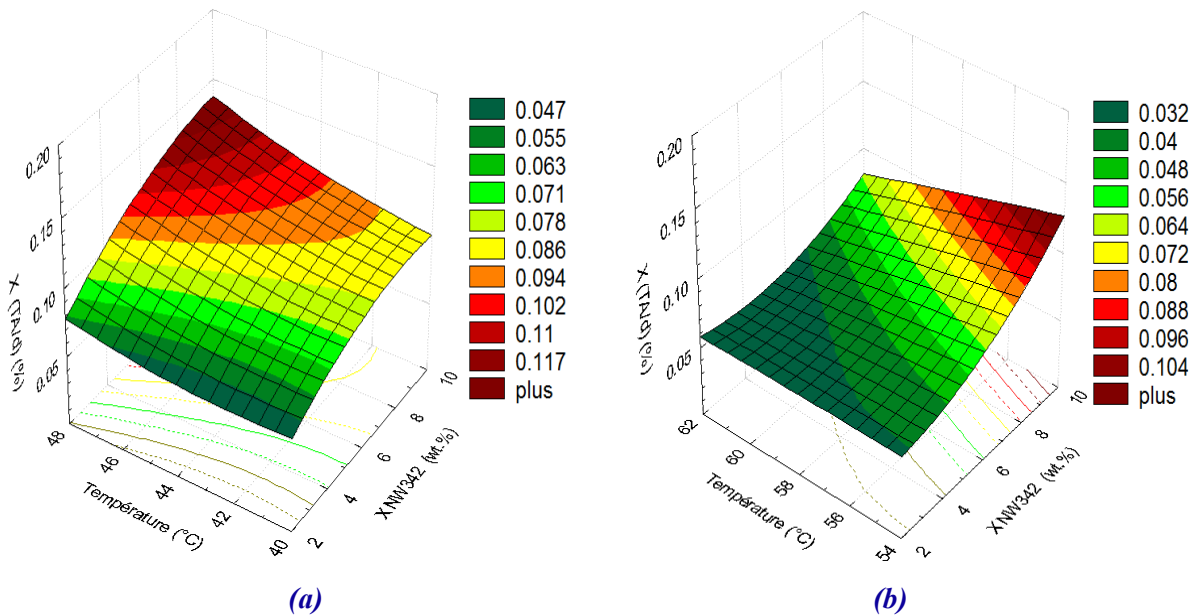


Figure 4.21 : Surfaces de réponse en 3D pour $X_{TA}/d = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.43 et 4.44] avec (a) Plomb, (b) Molybdène

4.3.4.8 Fraction volumique de coacervat (ϕ_c)

La fraction volumique (ϕ_c) obtenue en utilisant les Eqs. (4.45 et 4.46) est faible à haute température et à faible concentration en tensioactif (fig. 4.22). D'après les surfaces de réponse, les fractions volumiques restent assez faibles, ce qui est un point positif pour l'utilisation de ce procédé pour ce type de polluant ; il est clair aussi que le molybdène est plus sensible à la variation de T et de X_{TA} .

Comme d'habitude, un compromis optimal entre les quatre grandeurs étudiées E , $X_{s/d}$, X_{TA}/d et ϕ_c doit être recherché. En effet, des concentrations faibles en tensioactif correspondent à une fraction volumique faible en coacervat. Mais, le pourcentage d'ions métalliques résiduels dans la phase diluée diminue à forte concentration en TA ionique. Cependant, tous ces résultats ne donnent pas une variation uniforme de ces quatre paramètres en fonction de la température et de la concentration initiale en tensioactif non ionique, car le facteur clef n'est autre que le rapport R_{12} vu l'importance majeure du tensioactif ionique pour la complexation des ions métalliques.

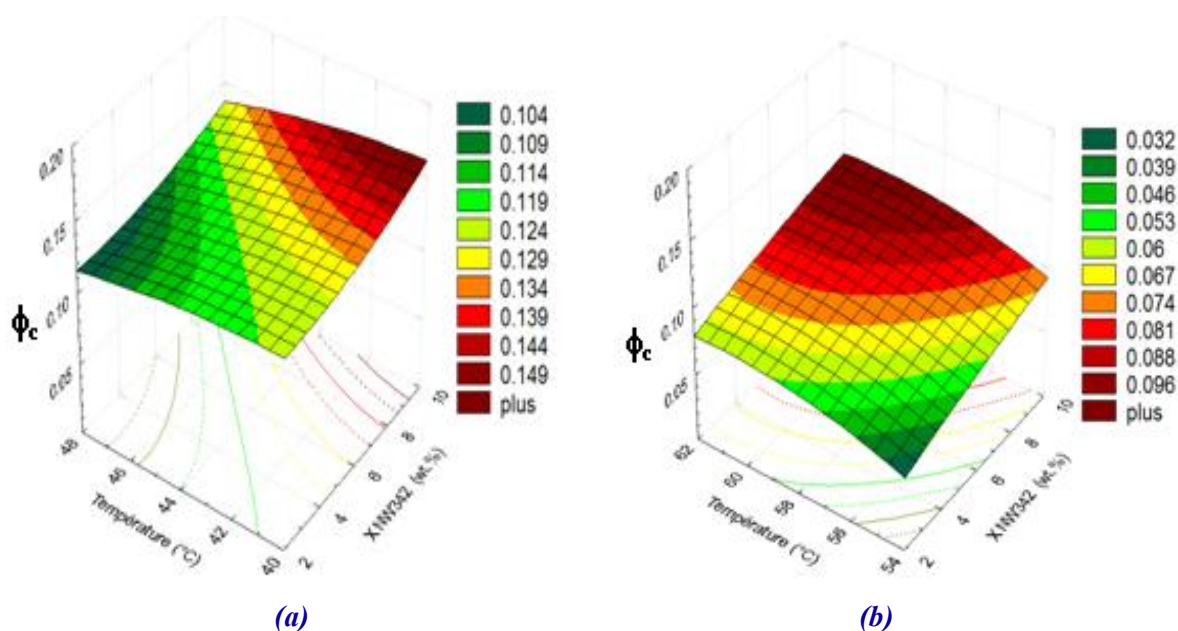


Figure 4.22 : Surfaces de réponse en 3D pour $\phi_c = f(X_{TA}, T)$, calculées par les modèles quadratiques [4.45 et 4.46] avec (a) Plomb, (b) Molybdène

4.3.4.9 Effet du tensioactif ionique sur le rendement d'extraction

En mettant en évidence l'influence de la concentration en tensioactif ionique pour une concentration fixe en NW342, nous pouvons voir l'importance primordiale de ce paramètre sur l'extraction des ions métalliques. Les résultats de la figure (4.23) montrent que l'augmentation de la concentration en tensioactif ionique améliore le pourcentage d'extraction pour les deux ions métalliques sachant que cette augmentation s'accompagne inéluctablement d'une plus grande température d'extraction. Là encore, un compromis est à trouver entre ces effets antagonistes. Par exemple, dans des conditions de 4% (mass.) en Simulsol NW342 et de 0,3% (mass.) en SDS à 53° C, l'efficacité d'extraction du plomb en une seule étape a été supérieure à 80%. Ce résultat a été obtenu après 24h de contact. Des tendances similaires ont été observées pour l'extraction du molybdène. Ce n'est que lorsque l'on augmente progressivement la concentration en TA ionique que les micelles deviendront de plus en plus chargées et, par conséquent, capables de complexer les métaux par des interactions électrostatiques attractives.

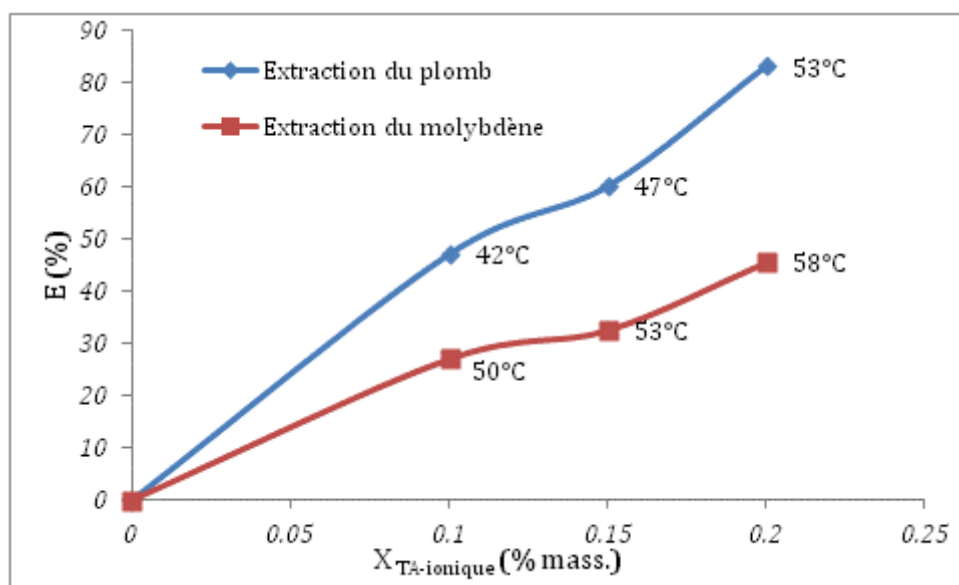


Figure 4.23 : L'effet du tensioactif ionique sur le pourcentage d'extraction d'ions métalliques par l'oxo-C10E3P4E2

Cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement des paramètres qui gouvernent l'efficacité de l'extraction des espèces.

Finalement, on peut dire qu'il n'y a pas de réel optimum mais seulement un compromis selon le choix de l'expérimentateur. Par exemple dans ce travail, on a estimé qu'un optimum de 62% d'extraction pouvait être atteint aux conditions opératoires suivantes : 4% de Simulsol NW342 avec 0,15% de SDS (mass.) à 47°C.

4.4 Cinétique de séparation et de clarification des phases

La cinétique de séparation est un facteur primordial qui peut décider de la faisabilité du procédé car il est important que le système coacervat enrichi – phase diluée appauvrie puisse décanter dans des temps relativement courts acceptables sur le plan du procédé.

En modifiant les paramètres opératoires, c'est-à-dire la concentration en tensioactif ou la température, voire par l'ajout d'un autre composé, on sait que la dynamique de séparation peut être considérablement modifiée (Teixeira da Silva de La Salles, 2004).

Pour cette étude, le Simulsol NW342 a été choisi comme tensioactif modèle. Nous nous sommes attachés à étudier la cinétique de séparation d'abord pour un système binaire eau-TA puis pour un ternaire, eau-polluant organique-TA. Tous les résultats expérimentaux ont été obtenus à l'aide du Turbiscan Lab Expert (voir chapitre 2).

4.4.1 Caractérisation du système eau/tensioactif non ionique

Le tensioactif Simulsol NW342 (oxo-C₁₀E₃P₄E₂) est dilué dans de l'eau déminéralisée à plusieurs concentrations et les différentes solutions sont maintenues à température régulée ; ces solutions sont homogénéisées par agitation durant 3 minutes juste avant l'analyse. Grâce au Turbiscan Lab Expert, on peut suivre l'évolution temporelle de nos échantillons sur toute leur hauteur à une température contrôlée.

On peut ainsi déterminer l'effet de la concentration en tensioactif et de la température sur la fraction volumique de coacervat, sur la vitesse de séparation des solutions, et sur le temps pour atteindre l'équilibre hydrodynamique entre les deux phases (coacervat et phase diluée). Pour toutes ces expériences, le temps d'expérimentation a varié entre 1 et 4 heures. Le volume total d'échantillon était de 20 mL.

4.4.1.1 Effet de la température

Les courbes obtenues sur la figure 4.24 représentent l'évolution du profil du pourcentage de transmission de la lumière sur toute la hauteur de l'échantillon au cours du temps (la couleur des profils varie avec le temps, noire au temps initial jusqu'à rouge au temps final), et ce à trois températures différentes. Sur tous ces profils, le coacervat, en pied de l'échantillon, apparaît sur la gauche des graphes, la phase diluée étant naturellement sur la droite.

Le point de trouble du mélange binaire H₂O – Simulsol NW342 à 4% massique est de 27,8°C.

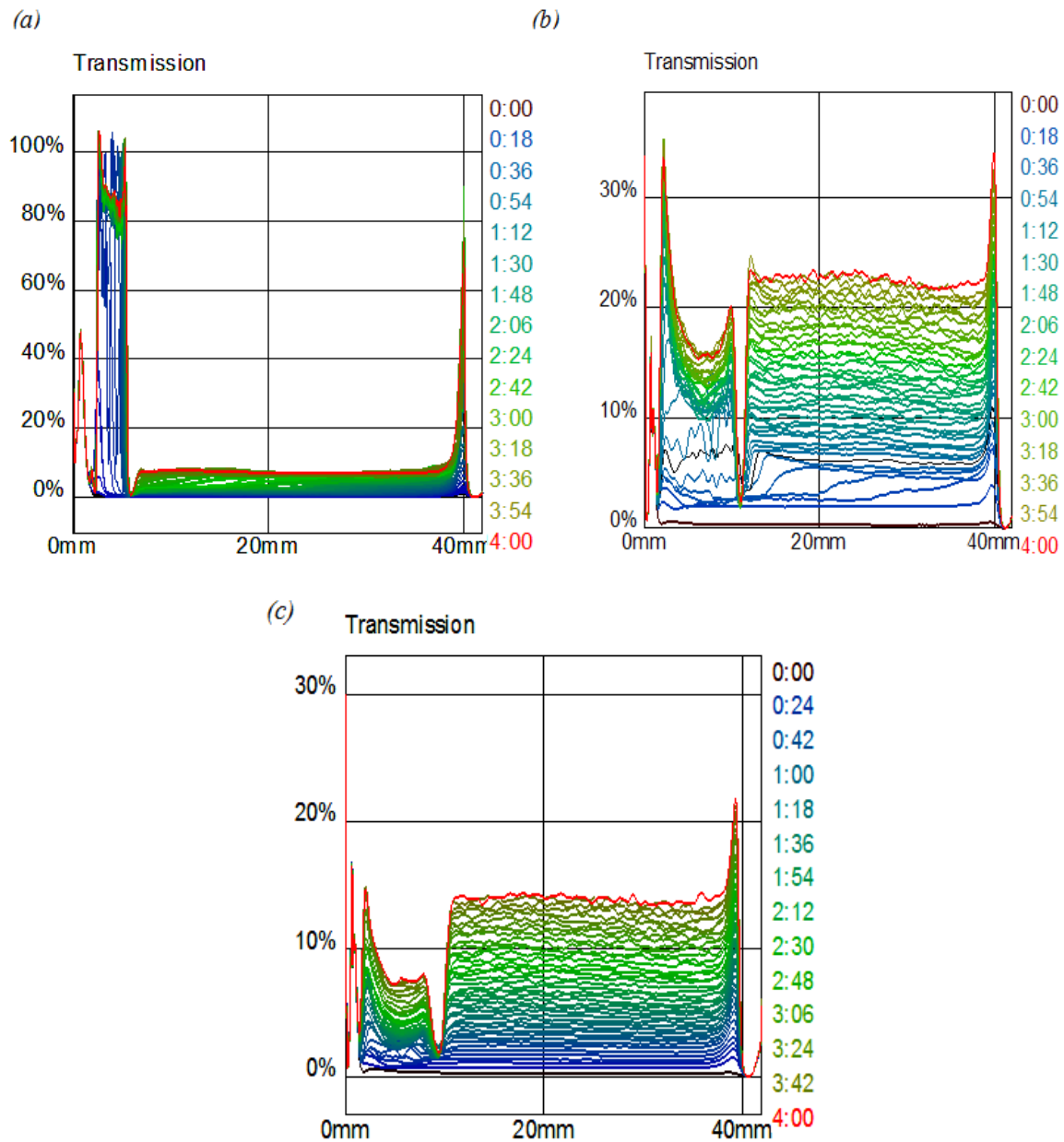


Figure 4.24 : Profils de transmission pour le système eau/4(%mass.) Simulsol NW342: (a) 30°C ; (b) 45°C ; (c) 48°C

D'après ces résultats on trouve que :

- la transmission de la lumière par le coacervat est beaucoup plus importante pour des températures proches du point de trouble (Figure 4.24a), tandis que, pour pratiquement 20 °C au-dessus de la température de trouble, on n'est plus tout à fait en mesure de distinguer s'il y a séparation de phases (figures 4.24b-c) car la phase diluée et le coacervat ont la même transmittance; par contre le minimum de transmittance permet de repérer la position de l'interface.

- la température influence le temps pour atteindre l'équilibre hydrodynamique, car

d'après ces résultats, la formation de l'interface est plus visible à 30°C qu'à 45°C ou 48°C ;

- l'évolution avec la température de la fraction volumique de coacervat est clairement mise en évidence par cette technique d'analyse. En effet, on voit que la position de l'interface coacervat – phase diluée est très dépendante de la température, sachant que c'est bien à 30°C que l'on obtient la fraction volumique la plus faible. En outre, certaines expériences ont montré que l'emplacement du coacervat est également sensible à la température, celui-ci pouvant être amené à se déplacer du bas du tube vers le haut à des températures élevées par rapport à celle du point de trouble ;

- l'apparition du coacervat est un phénomène rapide, et après formation de l'interface (au bout de quelques minutes), l'évolution des profils de transmission traduit davantage des effets de clarification que de séparation à proprement parler, le volume des phases (coacervat – phase diluée) demeurant constant ensuite pendant toute la durée du processus.

A l'issue de cette étude préliminaire, on peut dire que pour un système binaire (eau/tensioactif) il est préférable de travailler à des températures assez proches de la température de trouble.

4.4.1.2 Effet de la concentration en tensioactif

Les profils présentés sur la figure 4.25 (pour des concentrations en TA allant de 0,5 à 14% mass.) ont été obtenus par rétrodiffusion, étant donné que le signal de transmission était trop faible pour être exploité.

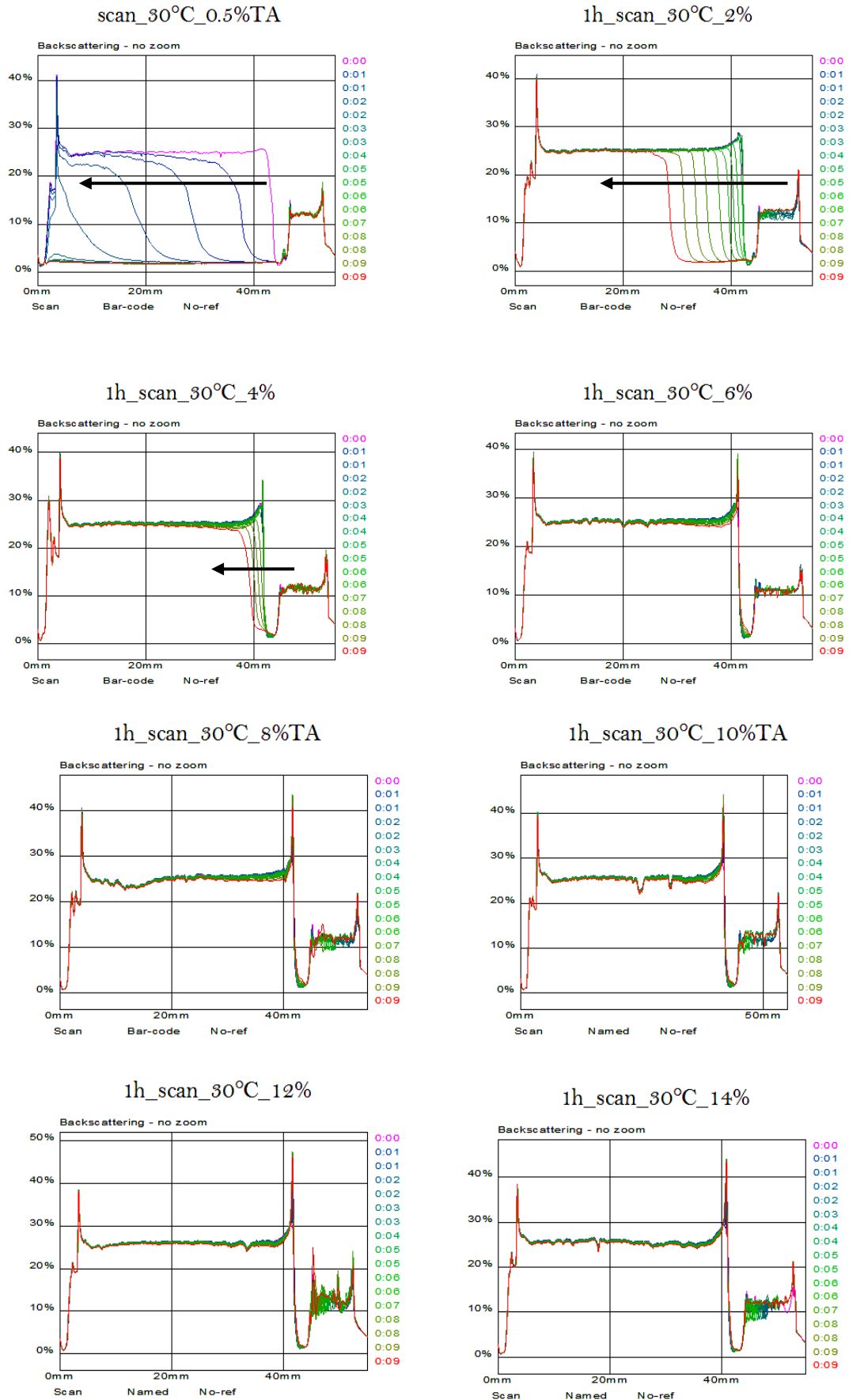


Figure 4.25 : Profils de rétrodiffusion pour le système eau/oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$: 0.5 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 et 14(%mass.) à 30°C

Ces résultats n'ont pas été concluants, dans la mesure où leur interprétation s'est avérée délicate du fait que tous les échantillons ont été introduits dans le Turbiscan à température ambiante, pour ensuite subir la montée en température jusqu'à 30°C à l'aide du système de chauffe de l'appareil. Il y a donc un fort couplage entre dynamiques thermique et hydrodynamique qui rend difficile l'exploitation de ces profils. Nous avons alors effectué d'autres expériences cette fois en pré-chauffant les solutions bien homogénéisées avant de les introduire dans le Turbiscan. Nous avons pu exploiter le signal de transmission. Les résultats sont présentés sur les figures suivantes (Figures 4.26-a-b) pour 2 concentrations en TA (4 et 6% mass.).

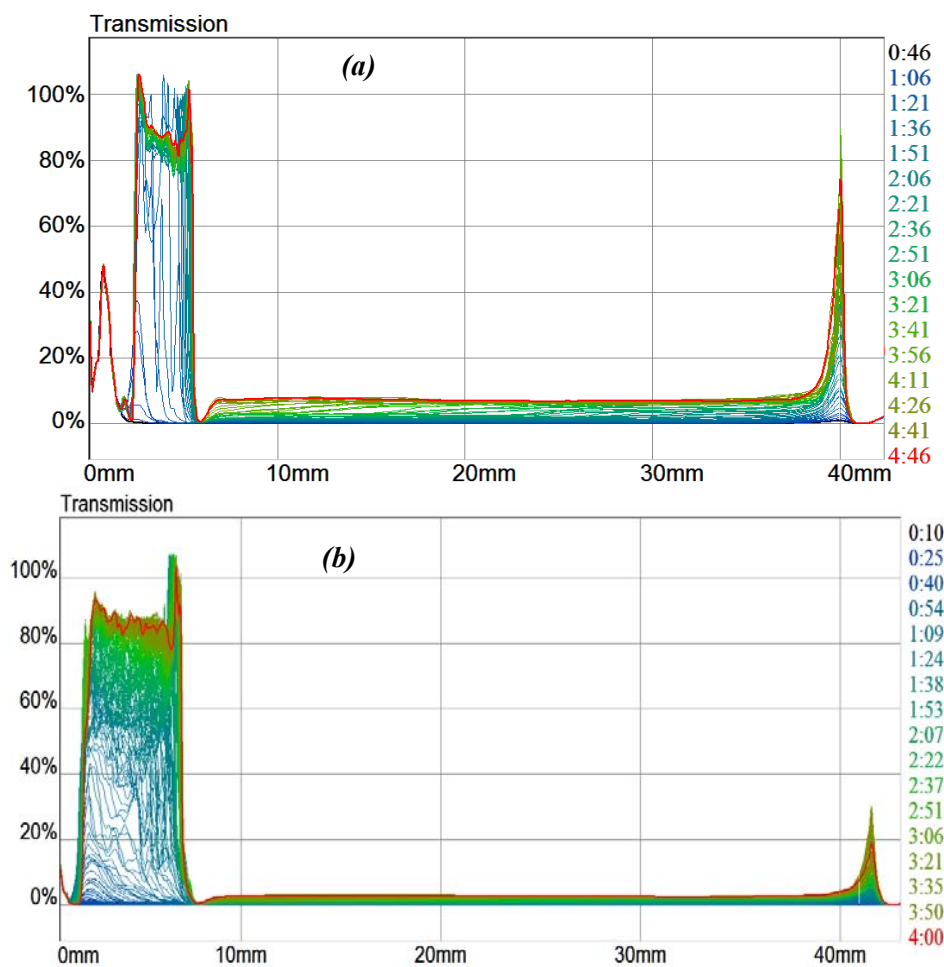


Figure 4.26 : Profils de transmission pour le système eau/oxo-C₁₀E₃P₄E₂ : (a) 4%, (b) 6 % à 30°C

D'après la figure 4.26a-b, on constate que :

- l'augmentation de la concentration en TA ne semble pas affecter la transmission à cette température de mesure (30°C) qui est très proche de la température de trouble ;
- l'interface se forme pratiquement aux même temps, il n'y a apparemment pas de

grande influence sur le temps d'équilibre contrairement à ce que l'on a observé avec la température ;

- la fraction volumique de coacervat avec 6% de NW342 est plus élevée que celle avec 4%, ce qui est totalement logique ;

- la vitesse de clarification est plus rapide à la plus faible concentration.

4.4.2 Caractérisation du système eau/tensioactif non ionique/phénol

Nous abordons maintenant l'étude des ternaires eau/ phénol / Simulsol NW342.

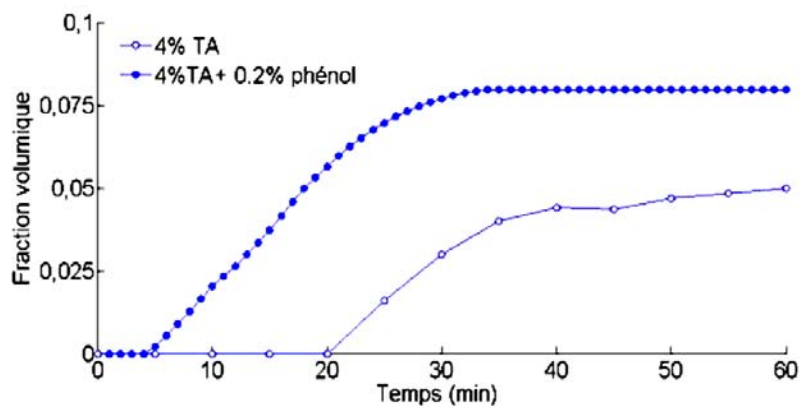


Figure 4.27 : Evolution de la fraction volumique de la coacervat avec et sans phénol

A titre de comparaison avec le système binaire précédent, nous avons porté sur la figure 4.27 suivante la formation au cours du temps du coacervat avec et sans phénol. On voit clairement apparaître l'effet bénéfique d'accélération sur l'apparition du coacervat induit par la présence de soluté.

4.4.2.1 Effet de la température

Nous avons étudié la vitesse de séparation des phases du ternaire eau/Simulsol NW342/phénol (0,2 % mass.) à différentes températures (fig. 4.28).

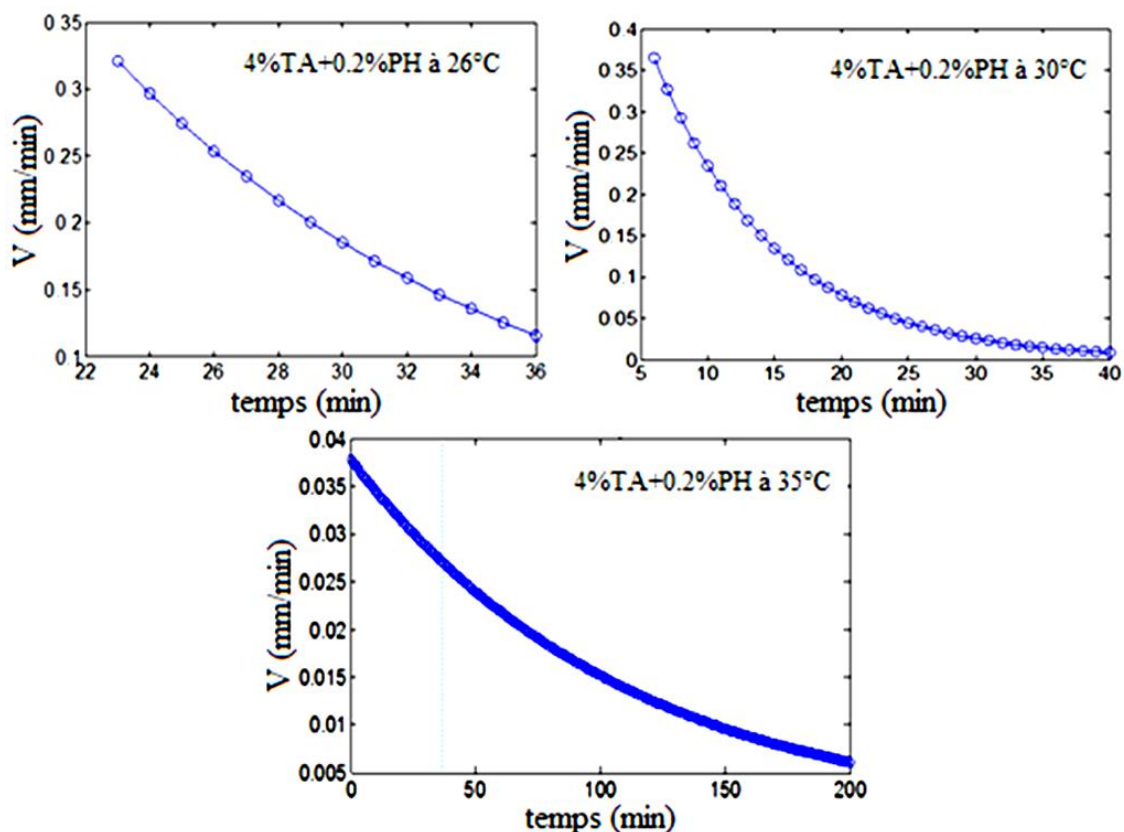


Figure 4.28 : Effet de la température sur la vitesse de séparation pour le système eau/4% oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$ /0,2% phénol à 26°C, 30°C et 35°C

D'après ces résultats, on remarque que la vitesse de séparation est maximale à 30°C légèrement devant celle à 26°C puis très largement devant celle à 35°C, sachant que le phénol à 0,2% abaisse énormément la courbe de démixtion (Fig. 3.9), ce qui fait de 35°C une température trop élevée par rapport à la température de trouble.

Nous avons donc retenu ces deux températures (26°C et 30°C) pour déterminer la dynamique de séparation des phases (figures 4.29). La comparaison entre ces deux courbes montre effectivement que la cinétique de séparation est plus rapide à 30°C qu'à 26°C et que la fraction volumique de coacervat est plus importante à cette température au bout de 40 min. Remarquons cependant que le palier n'a pas été encore atteint sur la courbe de gauche (à 26°C).

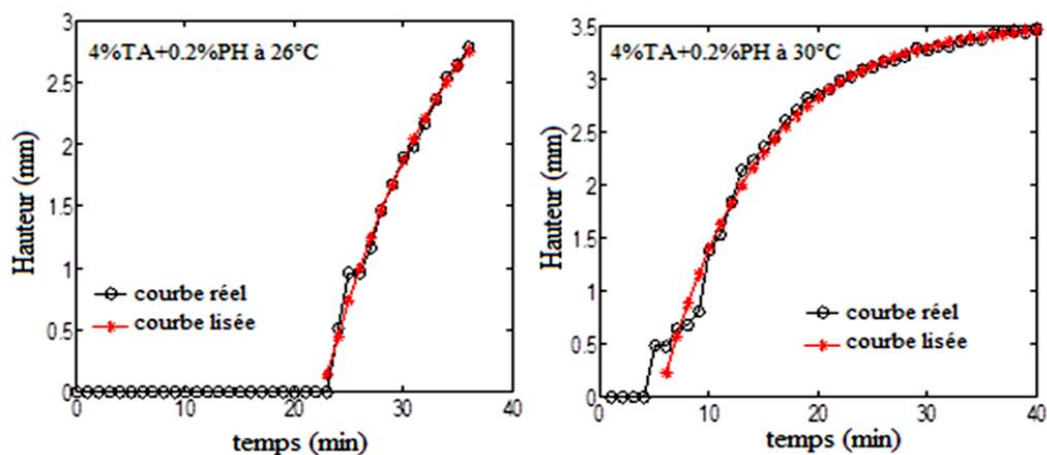


Figure 4.29 : Effet de la température sur la hauteur du coacervat pour le système eau/4% oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$ /0.2% phénol à 26°C et 30°C

4.4.2.2 Effet de la concentration en tensioactif

Comme pour le système binaire, on va considérer un écart de température fixe de 6°C. Les résultats sur la figure 4.30, montrent que pour un système plus concentré en TA la séparation de phases est légèrement plus rapide sachant que la force motrice de la séparation des phases est normalement la différence entre leurs masses volumiques. Il faut dire que d'autres facteurs comme la température jouent aussi un rôle très influent (Teixeira da Silva de La Salles, 2004, Teixeira da Silva de La Salles et al., 2005).

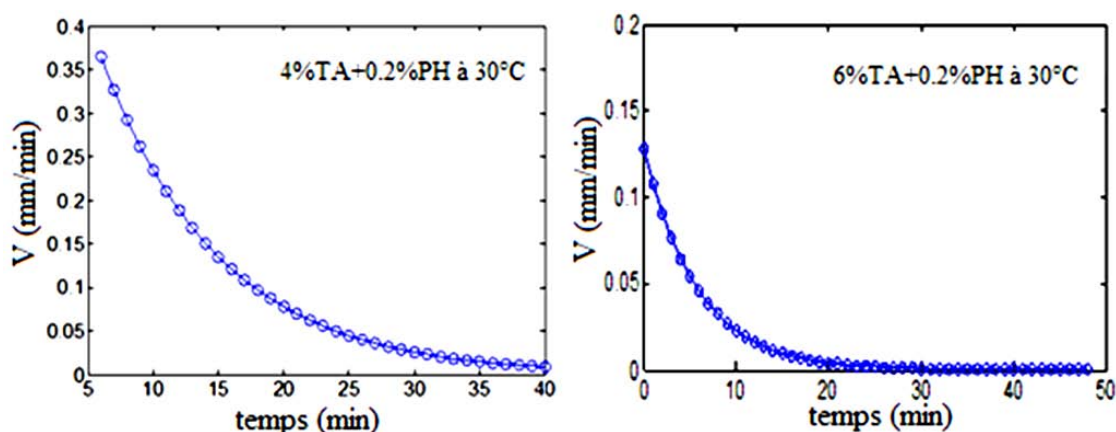


Figure 4.30 : Effet de la concentration sur la séparation pour le système eau/ oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$

4.4.3 Cinétique d'extraction

Comme nous l'avons vu auparavant, l'efficacité de l'extraction par point de trouble est évaluée par le pourcentage d'extraction, la fraction volumique de coacervat, les concentrations de soluté et de tensioactif résiduels dans la phase diluée selon la température

de travail et les concentrations initiales en tensioactif et en soluté, sachant que nos expériences ont été analysées après un temps d'équilibre assez important (24 heures). Notre objectif ici est désormais d'acquérir une information cinétique sur l'extraction.

✓ *Polluants organiques*

Nous avons reproduit les mêmes conditions d'extraction pour les trois solutés organiques phénol (PH), 1-phényléthanol (PE) et alcool benzylique (AB) pour trois concentrations initiales 2, 4 et 6 (% mass.) de tensioactif Simulsol NW342.

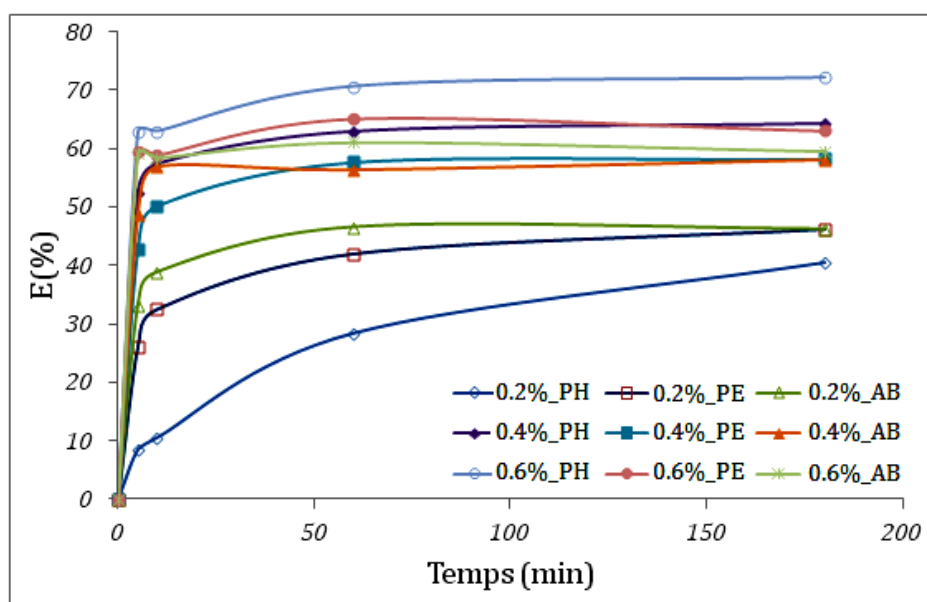


Figure 4.31 : Cinétique d'extraction des polluants organiques par l'oxo-C₁₀E₃P₄E₂, phénol (PH), 1-phényléthanol (PE), alcool benzylique (AB)

D'après la figure 4.31, l'évolution du pourcentage d'extraction est très rapide au cours des premières minutes. Ces résultats ont fait l'objet d'une comparaison avec les pourcentages d'extraction mesurés après 24h. On est alors en mesure d'affirmer que dès 3h on retrouve bien dès les mêmes valeurs qu'après 24h.

✓ *Polluants métalliques*

L'étude de la cinétique a été plus complexe pour les polluants métalliques car le rendement de l'extraction dépend essentiellement du mélange binaire de tensioactifs (anionique et non ionique).

Grâce aux résultats présentés sur la figure (4.32), l'évolution de la cinétique d'extraction du plomb et du molybdène a été étudiée pour une concentration initiale de 4% (mass.) de Simulsol NW342 avec 0,1% (mass.) de SDS pour le plomb et avec 0,15% (mass.) de CTAB pour le molybdène. Au cours de la première heure, la séparation de phases étant

moins claire, nous avons commencé les analyses après deux heures de contact et l'équilibre a été atteint après trois heures.

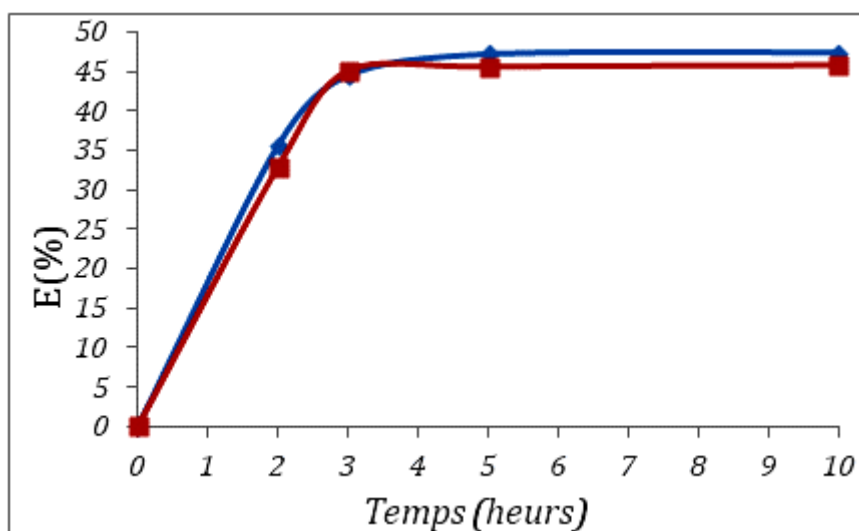


Figure 4.32 : Cinétique d'extraction (◆) du plomb à 41°C (■) du molybdène à 54°C

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé l'ensemble des résultats d'extraction de solutés organiques ou électrolytiques obtenus par contact simple (un seul étage d'équilibre thermodynamique).

Nous avons pu examiner les tendances en fonction des paramètres opératoires à l'aide de plans d'expériences et donc dégager des conditions optimales en termes de concentration en tensioactif et de température.

L'étude cinétique est venue compléter cette étude d'équilibre thermodynamique et a montré des différences notables de dynamique selon que l'on s'intéresse à la séparation des phases ou à l'extraction des solutés. En effet, dans le premier cas, la séparation est généralement rapide (quelques minutes) tandis que la cinétique d'extraction est plus lente (de l'ordre de 1 h). Ce qui ne plaide pas en faveur d'un procédé continu. Il n'en demeure pas moins que, dès que l'on parle de procédé continu, on ne peut se contenter d'un seul étage et qu'il est alors tout à fait justifié d'imaginer un procédé continu multi-étagés, ce qui va être l'objet du chapitre suivant.

L'extraction par coacervat se présente également comme un procédé efficace en vue d'extraire des mélanges de polluants métalliques et organiques. Les agrégats micellaires

mixtes interagissent avec les solutés par des mécanismes distincts : les solutés organiques (phénol, 1-phényléthanol et l'alcool benzylique) sont solubilisés dans la palissade micellaire par des liaisons hydrogène avec les chaînons oxyde d'éthylène, tandis que les cations métalliques (plomb et molybdène) sont adsorbés à la surface micellaire par des interactions électrostatiques.

CHAPITRE 5

PROCEDE d'EXTRACTION EN CONTINU

5 PROCEDE D'EXTRACTION EN CONTINU

5.1 Introduction

Notre objectif est de déterminer la faisabilité du procédé d'extraction à deux phases aqueuses en continu à une échelle pilote.

Dans la pratique, pour la mise en œuvre d'un procédé de séparation en continu, il est classique de choisir une technologie parmi trois grandes familles d'appareils : les mélangeurs-décanteurs, les colonnes gravitaires (agitées ou non) et les extracteurs centrifuges (mono-étagés et multi-étagés). Dans chaque cas, cela revient à créer par agitation un mélange intime phase aqueuse - solvant sous la forme d'une dispersion, voire d'une émulsion, pour provoquer le transfert de matière du soluté d'une phase dans l'autre, puis à assurer la séparation la plus efficace possible des phases.

D'une façon générale, tout transfert de matière d'une phase à une autre est directement fonction de la qualité du contact réalisé entre les phases. Souvent il faut fournir de l'énergie mécanique au système de phases pour réaliser une bonne aire d'échange. Dans le cas des mélangeurs-décanteurs, cette énergie est transmise à l'aide d'un mobile d'agitation dans la partie mélangeur. Dans le cas des colonnes gravitaires, on a recours à une association garnissage-agitation pour réaliser la dispersion. Les éléments internes peuvent être très divers (garnissages vrac ou ordonnés, plateaux perforés, disques et couronnes, ...); il en est de même pour les modes d'agitation (par éléments rotatifs ou plusieurs). Dans les deux cas, l'étape de séparation est réalisée par décantation gravitaire. Enfin, dans le cas des extracteurs centrifuges, les éléments rotatifs assurent à la fois le mélange et la séparation.

Dans notre laboratoire, toutes les familles de technologies d'extraction sont disponibles. Nous avons eu ainsi l'opportunité de tester deux modes différents de contact-séparation, soit gravitaire avec le mélangeur-décanteur, soit centrifuge avec l'extracteur centrifuge.

Mais auparavant, il est nécessaire de compléter l'information acquise au chapitre 4 par contact simple, en vérifiant à l'échelle de la paillasse si, par contacts multiples, il est possible d'atteindre des efficacités d'extraction encore supérieures. C'est pourquoi, nous avons poursuivi l'étude de façon à mettre en évidence l'intérêt ou non d'un procédé multi-étagé.

5.2 Extraction par contacts multiples à la paillasse

L'objectif est ici d'évaluer l'intérêt du contact multiple (ou par courants croisés, voir chapitre 1), de façon à abattre la concentration résiduelle en soluté (ici le phénol) dans le raffinat (la phase diluée) jusqu'à la valeur autorisée par la législation c'est-à-dire 0,3ppm.

Dans une étude préliminaire d'un procédé à courants croisés, nous avons traité une solution de concentration initiale de 2g/L de phénol dans les conditions suivantes : $X_{TA} = 4 \%$ et $T = 35^{\circ}\text{C}$.

Avec une durée de contact de 3h à chaque étape (équilibre supposé atteint, le contact pouvant alors être assimilé à un étage théorique), l'analyse de la fraction massique de soluté dans l'extrait y_e et x_r dans le raffinat nous a permis de déterminer le nombre d'étages nécessaire pour abaisser à 0,3 ppm la concentration résiduelle en polluant (phénol). Le résultat est représenté sur la Figure 5.1 (à droite en coordonnées logarithmiques). On voit clairement que 8 contacts sont nécessaires (Fig. 5.1). En effet, à la sortie du dernier étage, $x_r = x_{(\text{ph/d})} = 0,246 \text{ mg/L}$. 0,246 mg/L (ppm).

Figure 5.1 : Extraction à courants croisés du système: 4%NW342/0,2% phénol à 35°C

En conclusion, au vu de ces résultats, on comprend tout l'intérêt de la mise en œuvre d'un procédé multi-étagé pour satisfaire les spécifications réglementaires. En pratique industrielle,

on préférera naturellement un fonctionnement à contre-courant plutôt qu'à courants croisés. C'est ce qui justifie l'étude suivante menée sur des technologies à l'échelle du laboratoire.

5.3 Extracteur centrifuge

5.3.1 Introduction

Les extracteurs centrifuges, comme leur nom l'indique, exploitent la force centrifuge pour aider à séparer des systèmes diphasiques récalcitrants à la décantation gravitaire, c'est-à-dire des systèmes présentant une faible différence de densité ou de faibles tensions interfaciales ou une tendance à émulsifier. Ces caractéristiques correspondent bien à celles de notre système de phases. On peut donc s'attendre à ce que cette technologie puisse alors avoir un certain intérêt dans notre cas.

Dans un extracteur centrifuge sont intégrés, en une seule machine mono ou multi-étages, le mélangeur (à turbulence ou à turbine) et le décanteur centrifuge (hydrocyclone ou bol centrifuge). Une turbine solidaire d'un bol centrifuge assure simultanément le mélange et le transport des phases entre étages.

Nous disposons au laboratoire d'extracteurs centrifuges, BXP12 de chez ROUSSELET ROBATEL. Pour tester l'opportunité d'une telle technologie, nous nous sommes concentrés sur l'appareil mono-étage plus facile à manipuler que les multi-étages. A l'échelle pilote, les débits maximaux admissibles et l'efficacité d'extraction peuvent être déterminés en tenant compte de la température opératoire, du rapport des débits de phase et des phases utilisées, notamment de leur viscosité, rapport de densités et tension interfaciale.

Par principe, comme on l'a déjà signalé, la rotation sert à la fois au mélange et à la séparation. Ainsi, une augmentation de la vitesse de rotation du bol augmente l'énergie transmise au système liquide-liquide, et donc crée une dispersion qui devient plus difficile à séparer. Typiquement, il existe une "largeur de bande" de vitesses de rotation optimales qui réalise le compromis entre qualité de mélange et efficacité de séparation (manuel Rousselet-Robatel).

Les centrifugeuses ROUSSELET ROBATEL BXP peuvent être équipées de dispositifs à faible cisaillement de pompage pour les systèmes liquide-liquide à faible tension

de surface, donc présentant une tendance à l'émulsification. La pompe à faible cisaillement est constituée d'un cône qui aspire doucement les liquides dans le bol de la centrifugeuse.

5.3.2 Description du dispositif expérimental utilisé

Comme le montrent les Figures 5.2 et 5.3 ci-dessous, l'extracteur dispose d'une alimentation double (une pour la phase dite légère, l'autre pour la phase dite lourde) ; l'alimentation s'effectue dans la chambre de mélange qui se situe dans la partie inférieure du bâti de la centrifugeuse. Un disque rotatif mélange les deux liquides réputés non miscibles pour obtenir une dispersion. Différentes conceptions du disque d'agitation sont prévues en fonction de la tension interfaciale entre les deux liquides, facilitant ainsi le transfert du soluté.

La dispersion est ensuite pompée par la turbine placée en partie inférieure du bol de la centrifugeuse pour y être transférée. Les liquides vont alors se séparer sous l'action de la force centrifuge. La phase la plus lourde est plaquée contre la paroi du bol alors que la phase légère se positionne dans la section centrale du bol.

La position de l'interphase liquide-liquide est réglée par un déversoir de phase lourde. Des déversoirs interchangeables de diamètres différents permettent de couvrir un spectre très large de rapports de densités. La phase lourde s'évacue dans la cuve inférieure du bâti de la centrifugeuse. La phase légère se déverse par débordement dans la cuve supérieure de ce même bâti. Les deux liquides sont alors transférés par gravité vers la sortie de l'extracteur centrifuge et vers un équipement en aval. Pour les extractions nécessitant plusieurs étapes successives, les extracteurs mono-étage sont regroupés en série, les deux liquides circulant à contre-courant, et aucune pompe n'est alors requise entre les extracteurs.

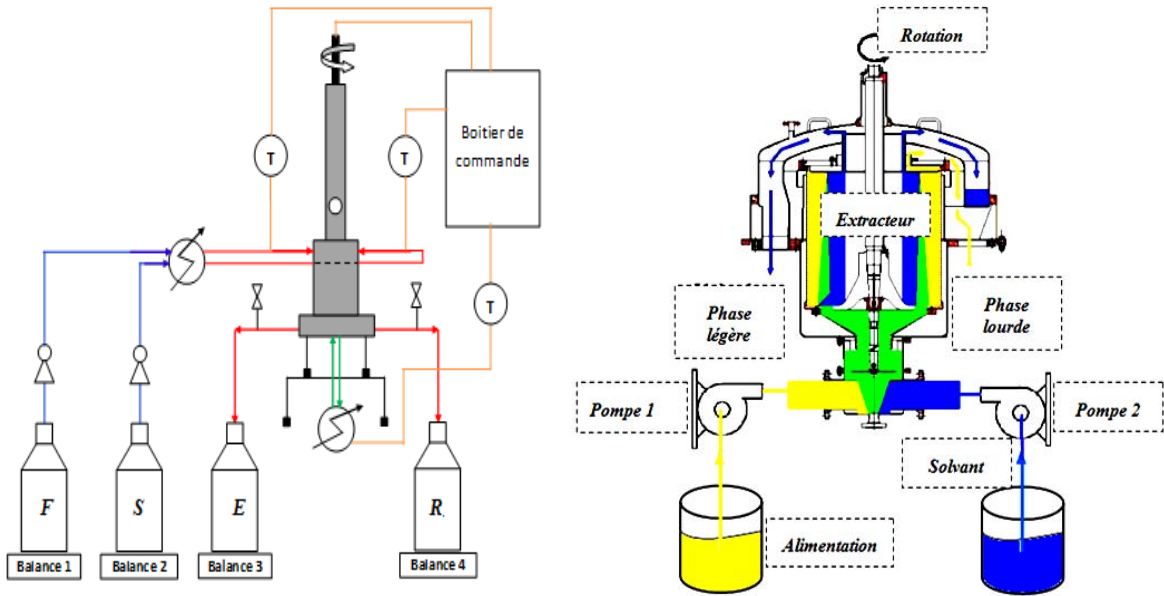


Figure 5.2 : Schéma explicite du banc d'essai

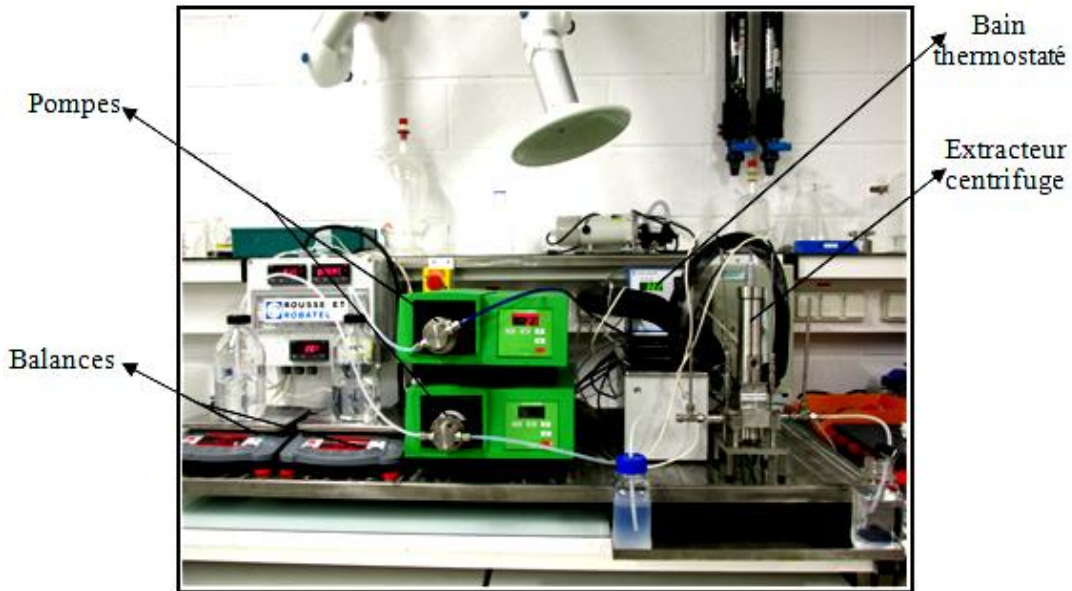


Figure 5.3 : photo du banc expérimental

Le tableau 5.1 regroupe les caractéristiques de l'extracteur centrifuge utilisé dans notre étude.

Tableau 5.1 : Caractéristiques de l'extracteur (modèle de laboratoire)

Bol				Extracteur			
modèle	Ø (mm)	V _{utile} (L)	V _R (tr/min)	Q _{nominal} (m ³ /h)	P _{moteur} (W)	H (mm)	L (mm)
BXP012	12	0,0022	10000	0,002	25	295	100

Les modèles d'extracteur ROUSSELET ROBATEL peuvent être réalisés en divers matériaux, mais ceux à l'échelle laboratoire, comme le BXP012, sont exclusivement en acier inox.

Compte tenu des volumes et des débits mis en jeu, cette technologie est en général caractérisée par des temps de séjour très courts (de l'ordre de la seconde) et par des temps de séparation également très courts (du même ordre de grandeur). Il faut garder à l'esprit que, même si, dans notre cas, la cinétique d'extraction est assez lente (voir Figure 4.32), en revanche le phénomène de démixtion à la base du point de trouble est très rapide, voire instantané, donc a priori compatible avec les temps caractéristiques de cet appareil. Les débits admissibles dépendent de la viscosité, de l'« émulsivité », de la différence de densité entre les phases et du rapport des débits. .

5.3.3 Conditions hydrodynamiques et cinétiques

Avant d'étudier notre système (eau/tensioactif/soluté), nous avons effectué au préalable des essais de séparation avec un système binaire eau/butanol (tension interfaciale faible de l'ordre de 1 à 2 mN/m) considéré ici comme un système « modèle » pour déterminer les plages opératoires optimales de l'extracteur (débits d'alimentation, vitesses de rotation).

A chacune des deux sorties de l'appareil, des échantillons sont prélevés dans des éprouvettes graduées et les pourcentages volumiques d'entraînement de l'une des phases dans l'autre sont mesurés après une décantation de 24h. Les résultats obtenus pour un débit total de 1.8 L/h, un rapport de débit égal à 1 et une vitesse comprise entre 2500 à 3000 tr/min permettent d'obtenir une séparation des deux phases avec un entraînement inférieur à 4,6%, sachant que le fonctionnement de l'extracteur est considéré comme acceptable si l'entraînement d'une phase dans l'autre est inférieur à 5% volumique. L'appareil peut donc être considéré comme fonctionnel. Nous nous intéresserons maintenant au système binaire (eau/Simulsol NW342) puis à la fin au système ternaire (eau/Simulsol NW342/phénol).

Rappelons que le champ force centrifuge permet de gérer les systèmes de phases à faible différence de densité plus efficacement qu'un extracteur classique. L'interface ou la zone de séparation dans le bol entre les phases « lourdes » et « légères » doit être située à mi-distance des déversoirs des phases lourdes et légères ; idéalement donc, chaque phase remplit 50% du volume utile du bol (manuel Rousselet-Robatel). Le diamètre du déversoir de phase

lourde est défini en fonction du rapport de densité entre phases dans l'extracteur, de façon à positionner correctement l'interface dans le bol, sachant que la position de l'interface dans le bol ne dépend pas directement du débit des deux phases.

Les paramètres ayant directement une influence sur cette position sont :

- la présence de gouttelettes de phases dispersée dans la phase continue,
- l'épaisseur de la bande d'émulsion à l'interface,
- l'épaisseur de la couche liquide au-dessus des déversoirs qui sont fonction de la mouillabilité,
- la viscosité et la vitesse de rotation.

Pour modifier la position de l'interface ou pour adapter l'équipement aux systèmes de phases, il est nécessaire de démonter le déversoir de phase lourde de façon à choisir le diamètre intérieur le mieux approprié. Malheureusement, sur l'appareil que nous avons utilisé, il n'était pas possible de jouer sur ce paramètre, et nous avons donc été contraints d'opérer avec des conditions fixes de positionnement de l'interface.

Sur la figure 5.4, sont portés les flux matière à l'entrée et à la sortie de l'appareil.

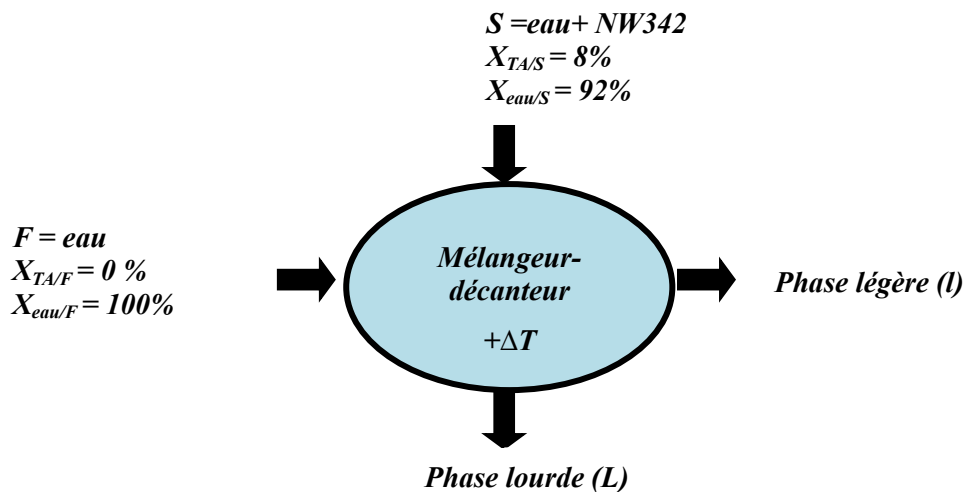


Figure 5.4 : Flux d'entrée et de sortie de l'extracteur centrifuge pour le système binaire eau/Simulsol NW342

Lors des essais, nous avons remarqué que même après étalonnage des pompes il y avait des différences entre débits affichés aux pompes et débits expérimentaux mesurés en sortie d'appareil. Nous avons tracé sur les figures 5. 5 et 5.6 l'écart entre le débit total donné par les pompes et celui mesuré à la sortie de l'extracteur pour différentes vitesses de rotation. Les résultats montrent une variation assez marquée qui pourra avoir malheureusement un

impact sur les résultats du procédé d'extraction.

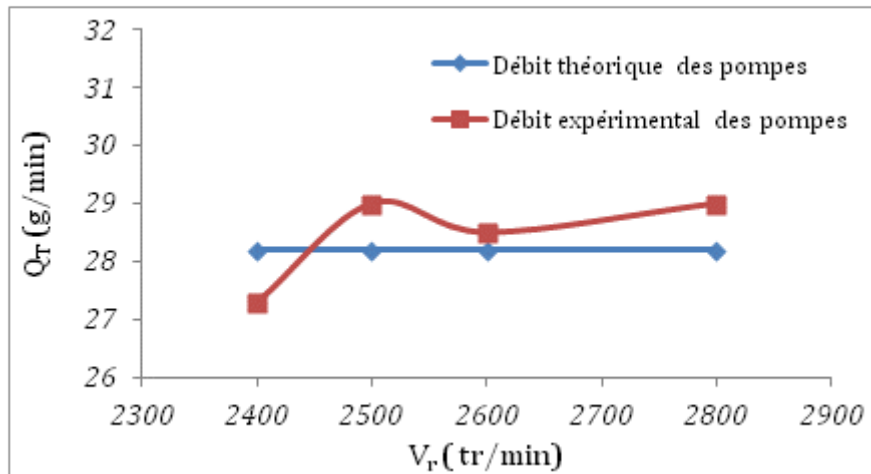


Figure 5.5 : Stabilité des pompes pour les mesures du débit total $F/S=1,3$

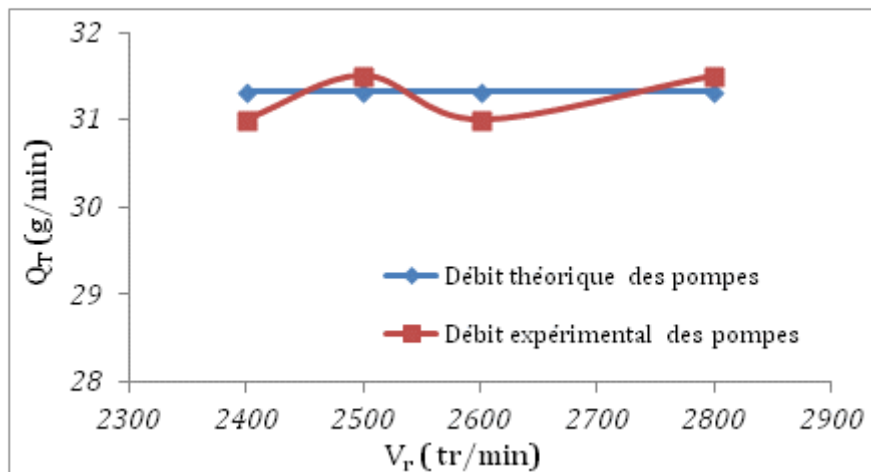


Figure 5.6 : Stabilité des pompes pour les mesures du débit total $F/S=0,8$

Résultats des essais de séparation pour système Eau / NW342

Pour ces essais de séparation, considérant les débits d'entrée de chacune des phases (F et S), nous avons mesuré en sortie d'extracteur les volumes recueilles respectivement côté phase lourde (L) et côté phase légère (l) ; cela nous a permis de quantifier le rapport de phases ($\phi = L/L+l$).

Comme nous l'avons mentionné la vitesse de rotation est le facteur clef qui permet la séparation des phases dans l'extracteur. Il est donc primordial de déterminer expérimentalement la plage de fonctionnement appropriée, sachant que l'extracteur peut fonctionner jusqu'à 10000 tr/min. Nous avons choisi de travailler dans la gamme allant de 1000 à 6000 tr/min même si la borne extrême peut être considérée comme étant une vitesse très élevée.

La figure 5.7 illustre quelques résultats obtenus pour des vitesses de rotation V_r allant de 2400 à 2800 tr/min, le débit total (pour un rapport de débits = 1,3) étant égal à 1700 g/h. Ces résultats montrent une augmentation de la fraction volumique de la phase dite lourde par rapport au débit total en fonction de la vitesse de rotation. En comparant ces valeurs à celles de la séparation du système (eau/NW342) sur éprouvette (en gardant la même température utilisée sur l'extracteur, c'est-à-dire 35°C), on constate que la fraction volumique de la phase lourde peut s'apparenter à du coacervat pour les vitesses de rotation plus faibles que 2500 tr/min.

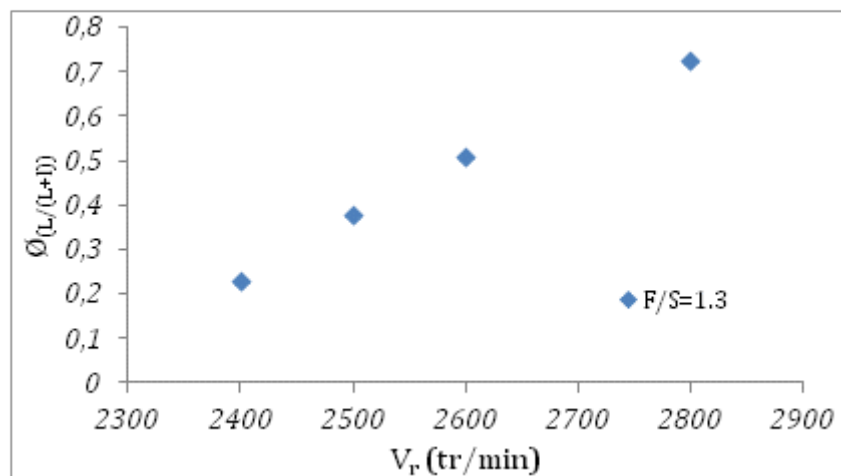


Figure 5.7 : Variation du rapport entre phases à la sortie d'extracteur pour différentes vitesses de rotation

5.3.3.2 Temps de séjour

Le temps de séjour dans l'extracteur centrifuge est très faible (quelques secondes), la variation du temps de séjour s'effectue par le changement des débits d'entrée, sachant que l'extracteur a une plage de fonctionnement entre :

$$1 \text{ (L/h)} < Q_0 < 2 \text{ (L/h)} \text{ soit } 16,67 \text{ (g/min)} < Q_0 < 33,34 \text{ (g/min)}$$

Le fait de diminuer le débit total d'entrée Q_T abaisse le rapport entre phases (ϕ) (Fig. 5.8) ce qui laisse à penser qu'il y a moins d'entraînement de phase légère dans la phase lourde.

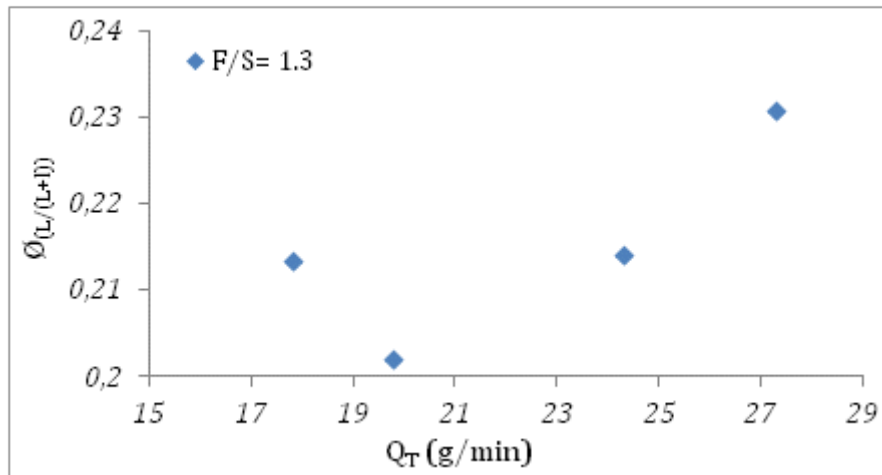


Figure 5.8 : Variation de la fraction volumique à 2400 (tr/min) pour différents débits initiaux

D'après la figure 5.8, on peut prétendre que, pour un rapport de phases $F/S= 1,3$ et une vitesse de rotation de 2400 tr/min, 20g/min est le débit optimum.

Pour un débit total supérieur à 20g/min on voit que ϕ augmente ; ce qui est dû à un entraînement de la phase légère dans la phase lourde, donc l'augmentation de débit a un effet négatif sur l'efficacité de séparation, Ceci a été aussi montré dans les travaux de Zhu (2007) sur un extracteur centrifuge pour l'extraction de l'éthylbenzène à partir de mélanges éthylbenzène / octane avec un liquide ionique visqueux, avec un rapport $S/F=5$ et une vitesse de rotation de 3950 tr/min.

5.2.3.1. Taux de solvant

Avec les mêmes solutions d'alimentation et de solvant nous avons fait varier le rapport de débits F/S à 1,3 pour quatre vitesses d'agitation (Figure 5.9 et Figure 5.10).

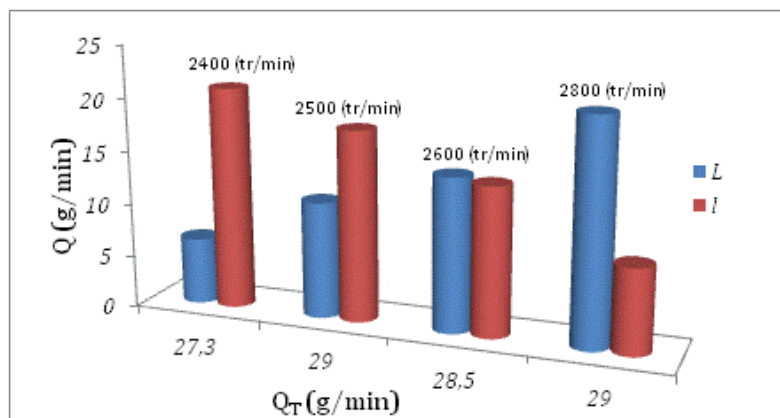


Figure 5.9 : Débit de soutirage de chaque phase pour différentes vitesses de rotation pour un rapport de débits $F/S=1,3$

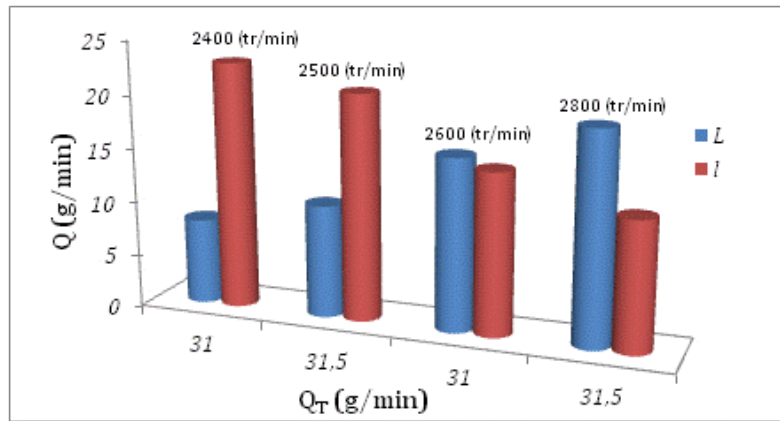


Figure 5.10 : Débit de soutirage de chaque phase pour différentes vitesses de rotation pour un rapport de débits $F/S=0,8$

En suivant la séparation des phases en fonction de la vitesse de rotation on remarque comme une inversion de rapport, à faible vitesse la phase lourde (sortie côté lourd) est faible en comparaison de la phase légère (sortie côté léger). Ce rapport diminue au fur et à mesure que la vitesse augmente et puis la phase lourde devient plus importante que la phase légère. Ceci pose une réelle question sur ce qu'on appelle phase lourde ou légère.

Il n'y a que sur quelques essais qu'une bonne séparation de phases a été observée comme le cas obtenu à 2400 tr/min pour un rapport $F/S=0,8$ (fig. 5.11).



Figure 5.11 : Photo d'un essai d'extraction à $V_r=2400\text{tr/min}$

5.3.4 Résultats des essais d'extraction avec le système ternaire (Eau / NW342 / Phénol)

Le système eau/4% Simulsol NW342/0,2% phénol a été choisi comme système modèle pour les essais sur l'extracteur centrifuge. Nous avons pris un débit total de 32,5g/min, les résultats de la séparation sont regroupés dans le tableau 5.2.

Sachant que (L) et (I) sont les débits de sortie, on considère (L') le débit de la phase lourde

entraînée coté légère et (l') le débit de la phase légère entraînée coté lourde

Tableau 5.2 : Quelques résultats sur l'entraînement de phases durant les essais d'extraction

V_r (tr/min)	(l) (g/min)	(L) (g/min)	$L+l$ (g/min)	Entraînement (g/min)		$(L/L+l)$	Entraînement (%)	
				l'	L'		l'/L	L'/l
3000	12,08	20,05	32,12	8,16	6,25	0,62	40,70	51,73
3600	19,65	13,47	33,12	4,80	3,02	0,41	28,21	15,36
3800	18,40	13,91	32,31	4,30	5,17	0,43	30,91	30,97
3900	18,24	13,88	33,12	9,23	7,35	0,42	50,60	40,29
4080	18,94	13,63	32,57	5,39	5,73	0,41	39,54	30,25
4141	20,89	14,14	35,03	3,79	3,11	0,40	26,80	14,88
4125	22,17	10,94	33,11	4,17	7,56	0,33	38,11	34,10

Après examen du tableau 5.2, force est de constater que, malgré tous nos efforts, il n'a pas été possible de séparer efficacement la phase lourde (coacervat) et la phase légère (diluée) en sortie d'extracteur ; on ne parvient pas à dégager de plage de fonctionnement acceptable en débit ou en vitesse de rotation. Il est clair que le système de phases présente une très faible différence de densité et il ne nous a pas été possible de jouer sur le paramètre diamètre du déversoir. Nous n'avons donc pas cherché à poursuivre cette étude, l'extracteur centrifuge dans sa configuration actuelle s'avérant au final décevant.

5.4 Mélangeur-décanteur

Cet appareil est sans nul doute celui qui a été le plus utilisé en hydrométallurgie, par exemple pour les extractions du nickel, des terres rares ou pour le retraitement des combustibles nucléaires usés (séparation de l'uranium, du plutonium et des autres produits de fission) (Royston et Burwell, 1973). Les mélangeurs-décanteurs peuvent être aisément disposés en batterie pour réaliser des procédés à contre-courant multiétagés, chaque couple de mélangeur-décanteur pouvant s'apparenter à un étage théorique. Ils offrent l'avantage de pouvoir opérer avec des rapports de phases extrêmes, les positions des interfaces de séparation entre phases légère et lourde pouvant être ajustées par des déversoirs réglables

dans chaque chambre de décantation. Cette technologie est apte à opérer avec de forts débits, que l'on peut être amené à rencontrer dans un objectif de traitement d'eaux usées. En outre, les procédures de pilotage et d'arrêt-démarrage sont aisées dans la mesure où l'opération peut facilement redémarrer à partir d'un point d'arrêt, les phases restant décantées à l'intérieur des mélangeurs-décanteurs. Le seul inconvénient de cet équipement simple et peu coûteux est l'aptitude ou non du système de phases à facilement décanter pour ne pas atteindre des tailles trop importantes des chambres de décantation.

De par sa simplicité, cet appareil déjà étudié dans notre laboratoire pour une application similaire (De Barros Neto, 1999) a été naturellement retenu pour notre étude.

Le schéma du banc d'essai est présenté sur la figure 5.12.

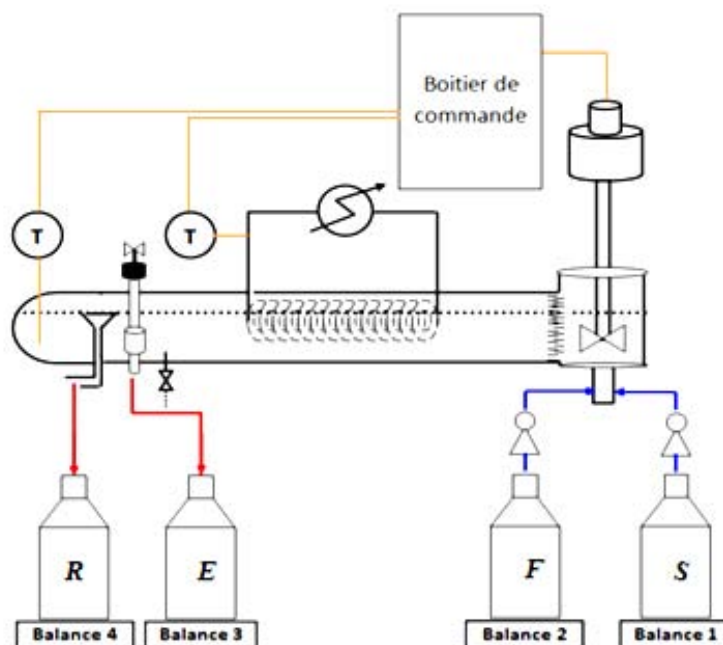


Figure 5.12 : Schéma du banc d'essai

La capacité volumique du mélangeur-décanteur (fig. 5.13) est au total de 9,5 L et le volume réel occupé est de 7 L ; le diamètre de l'agitateur est de 6,5 cm dans un bac de mélange d'un diamètre de 8,5cm et le décanteur est de forme cylindrique, de longueur 98 cm et de 10 cm de diamètre ; la vitesse d'agitation peut varier de 0 à 900 tr/min



Figure 5.13 : photo du banc expérimental

5.4.1 Système d'étude

Nous avons choisi de traiter le système ternaire eau/Simulsol NW342/phénol. Nous avons opéré avec une solution d'alimentation F à 0,4% en phénol et une solution de solvant S composé de Simulsol NW342 à 8% massique ; le taux de solvant S/F est égal à 1 ; la mise en contact a été effectuée à température ambiante dans la partie « mélange », puis le mélange a été maintenu à 30°C dans la partie « décanteur ». Les débits massiques d'alimentation et de solvant ont été fixés à 58,5 g/min chacun, ce qui fait que la composition du mélange est de 0,2% de phénol et 4% de Simulsol NW342.

Nous avons pu récupérer la phase diluée en sortie de décanteur. En revanche, nous avons rencontré quelques difficultés avec la phase coacervat, car vu la taille du décanteur, les quantités obtenues en coacervat n'étaient pas suffisantes pour que cette phase puisse être soutirée en continu de la chambre de décantation, telle qu'elle était configurée sur notre pilote. La canne de soutirage ne le permettait pas. La figure 5.14 illustre l'allure du coacervat et sa position dans le décanteur.

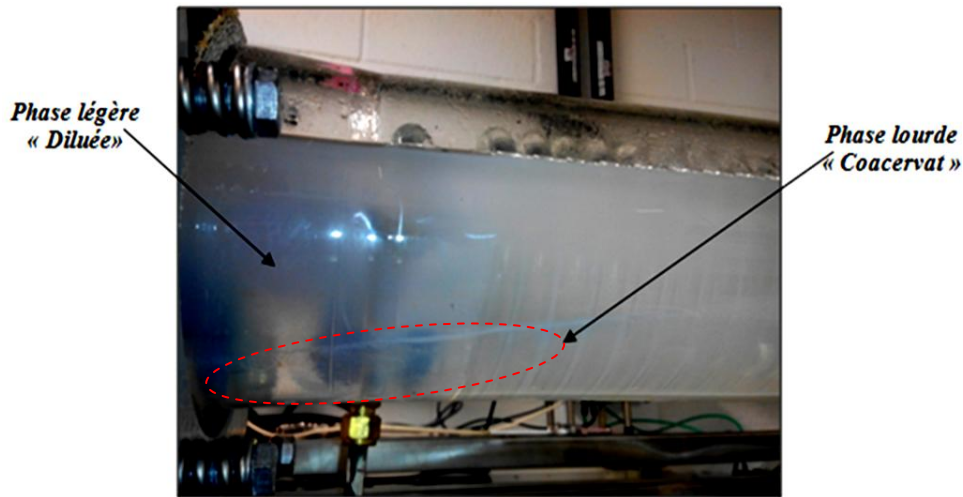


Figure 5.14 : photo du mélange eau/4% Simulsol NW342/0,2% phénol à 30°C

Il faut aussi se souvenir que les deux phases (diluée et coacervat) ont des densités très proches. Le temps de séjour dans le décanteur est d'une heure dans ces conditions.

5.4.2 Vitesse d'agitation

Quelques essais ont été effectués sur éprouvette (Figures 5.15-5.17), puis sur le mélangeur décanteur (Figure 5.18) pour voir l'effet de la vitesse d'agitation sur la séparation des phases.

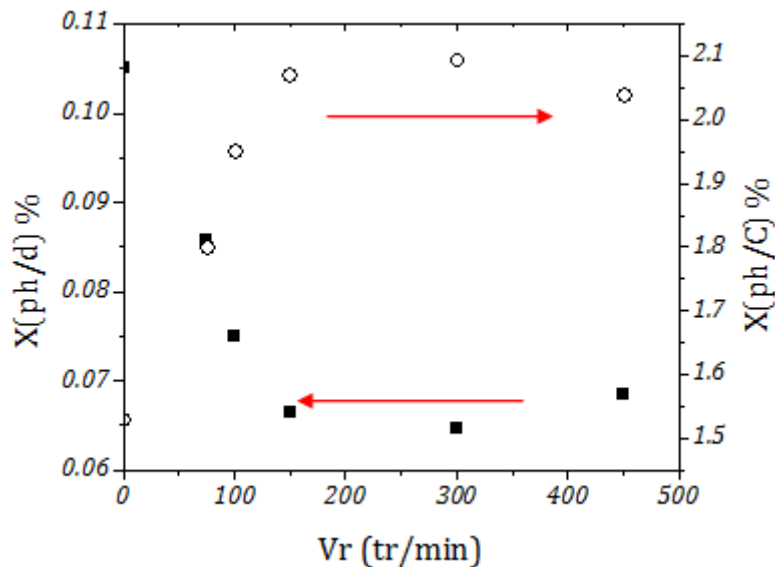


Figure 5.15 : Concentrations en phénol dans la phase diluée (raffinat) $X_{ph/d}$ (■) et dans le coacervat (extrait) $X_{ph/C}$ (○) pour le mélange eau/4% Simulsol NW342/0,2% phénol à 35°C en fonction de la vitesse d'agitation

La figure 5.15 montre une augmentation de la concentration de phénol dans le coacervat avec la vitesse de rotation de l'agitateur jusqu'à 300 tr/min environ. La concentration de phénol dans la phase diluée est passée de 0,105% sans agitation à 0,0647 % à une vitesse d'agitateur de 300 tr/min. Cette conclusion a été déjà faite par d'autres chercheurs comme Tong et al. (1998) qui ont étudié l'effet de la vitesse de l'agitateur dans une RDC (colonne à disques rotatifs) pour l'extraction micellaire inverse de lysozyme. Ils ont démontré que 70 à 90% de lysozyme a été extrait en jouant sur la vitesse de l'agitateur seulement, ou Taechangam et al., (2009) pour l'extraction du toluène et de l'éthylbenzène avec un tensioactif non ionique (t-octylphénol polyéthoxylé) également sur une RDC.

Bien qu'une augmentation de l'agitation améliore l'efficacité d'extraction, ceci ne s'observe que dans un domaine restreint car au-delà d'une certaine vitesse le processus peut s'inhiber (Strand et al., 1962 ; Zhang et al., 1981).

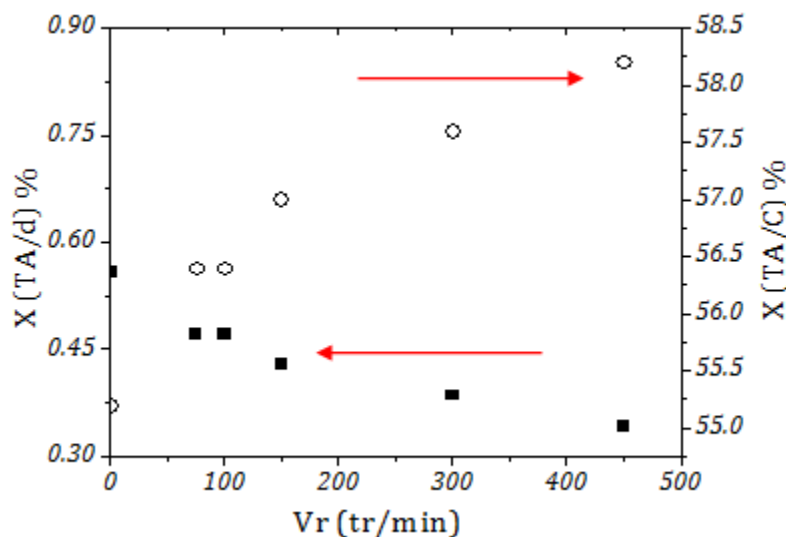


Figure 5.16 : Concentration du Simulsol NW342 dans la phase diluée (raffinat) (■) et la phase coacervat (extrait) (○) pour le système eau/4% Simulsol NW342/0.2% phénol à 35°C pour différentes vitesses d'agitation

La vitesse d'agitation n'a pas montré d'effet significatif sur la concentration en tensioactif dans les deux solutions (Fig. 5.16), mais elle a provoqué une légère augmentation de la concentration en tensioactif dans la phase coacervat, donc automatiquement une baisse dans la phase diluée et donc une amélioration de la séparation du tensioactif. D'après Ingram et al. (2012), l'augmentation de la vitesse d'agitation sur un domaine de 0 à 100 tr/min provoque au contraire une élévation de la concentration du tensioactif dans la phase diluée, ceci ayant été démontré pour le mélange ($X_{\text{vanilline},F} = 0,01\%$, $X_{\text{TritonX114},S} = 20\%$, $Q_F = 2 \text{ g/min}$, $S/F = 0,12$, $T = 40^\circ\text{C}$). Ce résultat a été également constaté avec notre système, mais pour de

très grandes vitesses d'agitation et aussi pour des températures d'extraction très élevées par rapport au point de trouble.

Figure 5.17 : Coefficient de partage du phénol pour le système eau/4% Simulsol NW342/0.2% phénol à 30°C pour différentes vitesse d'agitation

5.4.3 Temps de séparation

Nous avons évalué le temps de séparation en suivant l'évolution de la fraction volumique du coacervat (Figs. 5.18 et 5.19) et la courbe du pourcentage d'extraction du soluté (Fig. 5.20). Les solutions d'alimentation et de solvant sont introduites en même temps dans la partie « mélangeur » avec une vitesse d'agitation de 300 tr/min.

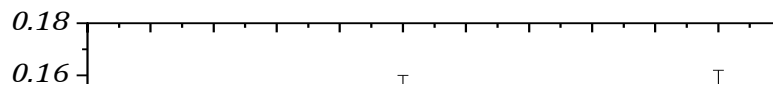


Figure 5.18 : Evolution de la fraction volumique du coacervat pour le mélange eau/4% Simulsol NW342/0.2% phénol à 30°C

Au départ, la solution est homogène dans la partie mélangeur, puis le mélange passe dans la partie décanteur maintenue à 30°C et devient trouble (il est difficile de déterminer visuellement le temps d'apparition du coacervat). Dans un premier temps, on observe de grosses gouttelettes, qui décantent après un certain temps ; on distingue alors l'interface qui se forme entre les deux phases et qui devient de plus en plus marquée avec le temps. Sur la figure 5.18, la fraction volumique augmente rapidement dans les premières heures puis se stabilise sur un palier après environ 3-4 heures de décantation.

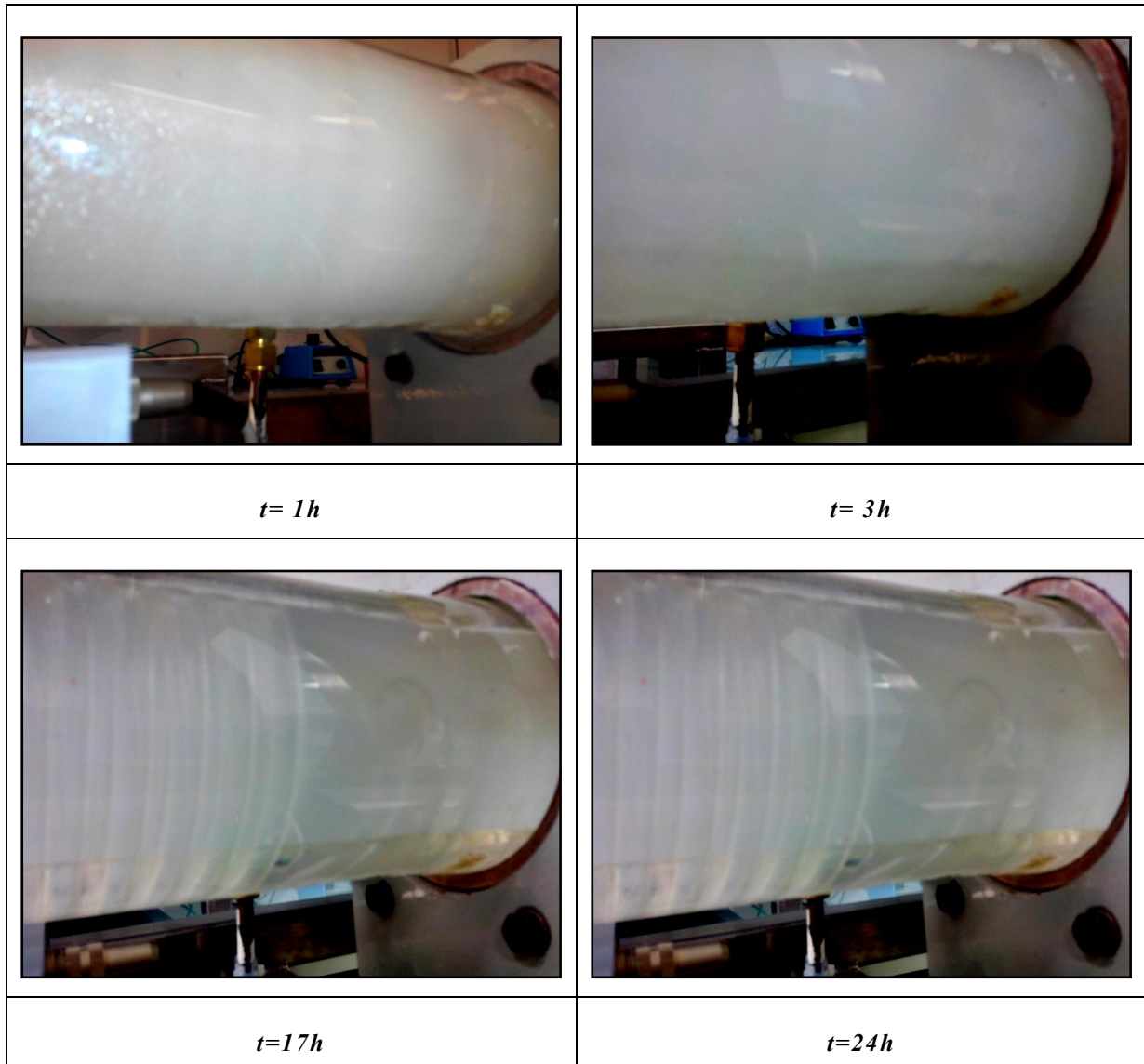


Figure 5.19 : Photos prises au cours de l'extraction du phénol pour le mélange eau/4% Simulsol NW342/0,2% phénol à 30°C pour différents temps de décantation

L'évolution du pourcentage d'extraction (Fig. 5.20) illustre le temps d'équilibre, qui est de 3h pour extraire le maximum de soluté.

En fait, il y a deux dynamiques dans le procédé d'extraction du soluté et de séparation

des phases : une rapide au moment de la démixtion et de la formation du coacervat qui décante, et une plus lente, qui correspond à la décantation de micro-gouttelettes de coacervat (riche en tensioactif et en soluté) mais qui, compte tenu de leur taille et de leur faible différence de densité avec la phase diluée (le raffinat) mettent beaucoup de temps à rejoindre le coacervat.

Figure 5.20 : Evolution du pourcentage d'extraction du phénol pour le mélange eau/4% Simulsol NW342/0.2% phénol à 30°C

D'après ces résultats et en particulier les analyses de la phase diluée, le pourcentage d'extraction du phénol n'atteint un palier qu'après 3 heures de décantation, ce qui est aussi le cas pour la fraction volumique et, même si les valeurs obtenues restent plus basses que celles trouvées à l'équilibre dans les éprouvettes, cela reste raisonnable en terme de procédé. Nous avons ensuite réalisé un autre essai en diminuant le débit d'entrée de 58,5 g/min à 19,5 g/min. Grâce aux résultats sur la fraction volumique et à l'analyse de la phase diluée, nous avons pu établir un bilan matière de notre mélange à l'équilibre. La fraction volumique du coacervat est de 0,143. La composition à l'équilibre pour la phase diluée (raffinat) est de 0,0703% en phénol et de 0,0281% en Simulsol NW342, la phase coacervat (extrait) se compose de 0,927% en phénol et de 27,39% en Simulsol NW342. Sur la figure 5.21, sont portés les flux matière à l'entrée et à la sortie de l'appareil.

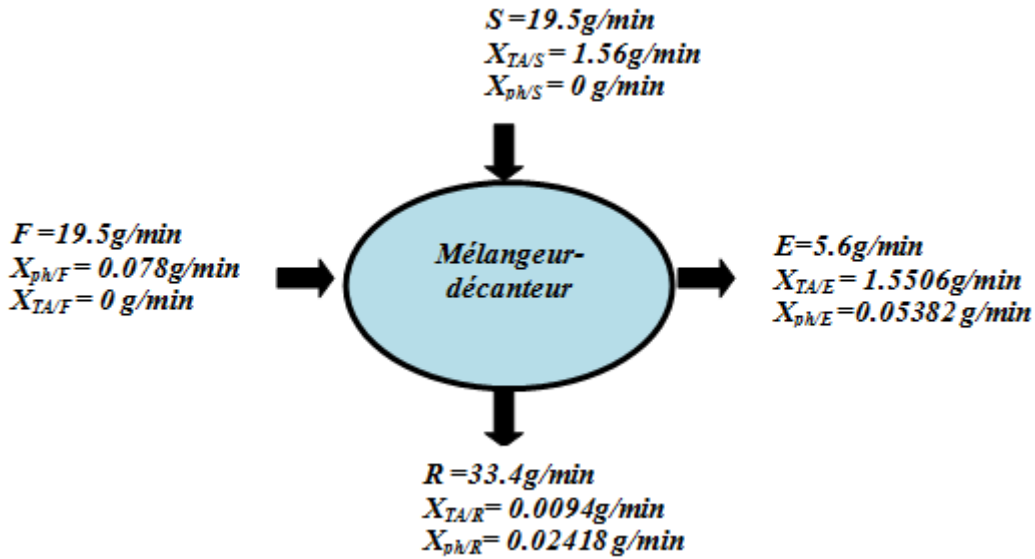


Figure 5.21 : Flux d'entrée et de sortie du mélangeur décanteur sur un étage pour le mélange eau/4% Simulsol NW342/0,2% phénol à 30°C

Souvenons-nous qu'à l'équilibre (déterminé en éprouvette), le pourcentage d'extraction est de 73% alors que sur le mélangeur décanteur on obtient une valeur $E_{MD} = 69\%$. Ce résultat est très encourageant et plaide bien en faveur de l'hypothèse qu'un étage de mélangeur-décanteur peut bien être assimilé à un étage théorique. On peut estimer l'efficacité de l'opération, en l'évaluant par le rendement du mélangeur-décanteur (R_{MD}) donné par l'expression suivante :

$$R_{MD} = \frac{E_{MD}}{E_{eq}} \times 100 \quad (5.1)$$

E_{MD} : facteur d'extraction dans le mélangeur-décanteur = $k^*(R/E)$,

k : coefficient de partage, R : débit du raffinat, E : débit de l'extrait,

E_{eq} : extraction à l'équilibre,

$$R_{MD} = \frac{0.447}{0.473} \times 100 = 94.5\% \quad (1.2)$$

5.4.4 Essais sur mélangeur-décanteur multi-étagé

A l'issue de ces résultats préliminaires obtenus sur un étage de contact en continu, nous avons cherché à étudier le procédé multi-étagé. Au laboratoire, nous disposons d'une batterie de quatre mélangeurs-décanteurs à l'échelle pilote, capable d'opérer à contre-courant. Malheureusement, le matériau de cette batterie est en téflon (PTFE) et n'autorise pas un maintien en température suffisamment efficace des compartiments. Le maintien en

température au-dessus du point de trouble étant primordial, nous avons abandonné cette piste et cherché alors à reproduire les conditions d'un contact multi-étagé avec le pilote thermostaté mis en œuvre précédemment. Tous les étages ont été opérés à la même température, c'est-à-dire 30°C pour le système eau/4% Simulsol NW342/0,2% phénol, même si la diminution de la masse de phénol dans le raffinat à chaque étage est amenée à réduire l'écart entre la température de trouble et celle de l'extraction.

La procédure a été la suivante : après un contact liquide-liquide en une seule étape la phase raffinat peut être à nouveau mise en contact avec une autre quantité de solvant d'extraction frais. Ce régime d'extraction à courants croisés (Fig. 5.22) est une excellente procédure d'extraction à l'échelle du laboratoire.

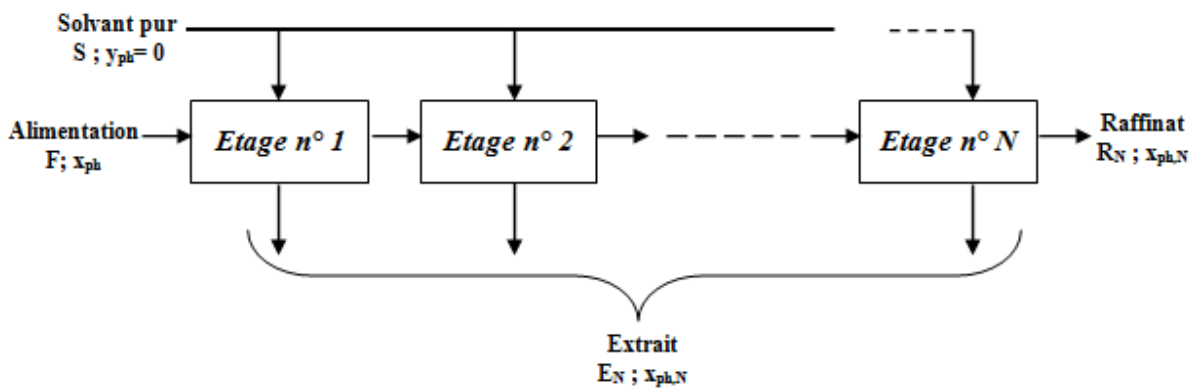


Figure 5.22 : Extractions à courants croisés pour N étages

Le nombre de courants croisés N nécessaires pour atteindre une composition du raffinat spécifiée X_n est donné par la formule suivante, en considérant que le coefficient de partage K' est constant, et le rapport du solvant d'extraction S/F constant également, (Perry et Green, 1999).

$$N = \frac{\text{Log} \left(\frac{X_f}{X_n} \right)}{\text{Log} (KS/F + 1)} \quad (5.3)$$

Par l'utilisation des résultats obtenus sur les trois premiers étages en courants croisés, nous avons supposé que les étages restants vont se comporter de manière similaire sachant que le pourcentage d'extraction du soluté sur le dernier étage testé était presque identique à celui du premier étage ($E \approx 69\%$). Ces résultats nous ont permis d'estimer le bilan matière sur chaque étage réel afin de déterminer le nombre d'étages nécessaire pour atteindre 0,3ppm dans le raffinat. Finalement, nous sommes parvenus à une estimation de 6 étages en contacts croisés (fig. 5.23).

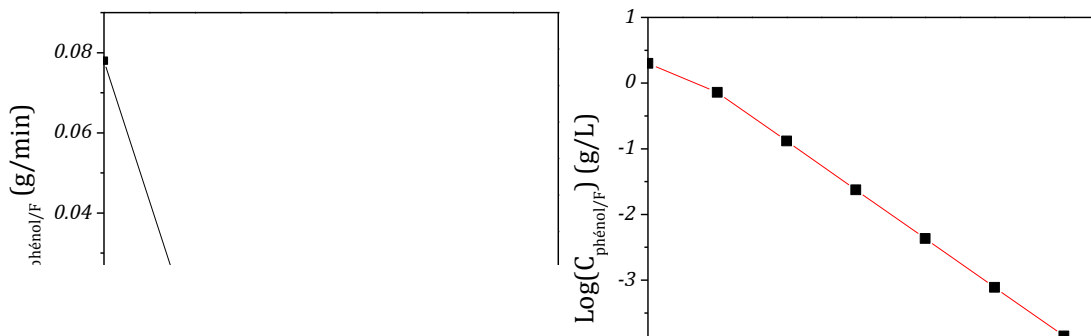


Figure 5.23 : Extractions à courants croisés du système: 4%NW342/0,2% phénol à 30°C sur mélangeur-décanteur

Bien entendu, ce premier résultat tout à fait prometteur reste à être conforté par une expérimentation sur une batterie pilote contre-courant avec compartiments thermostatés. Ce qui est tout à fait envisageable moyennant un certain investissement dans notre équipe.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à explorer les conditions de déploiement de l'extraction par point de trouble en tant que technique séparative industrielle.

Pour cela, nous avons tout d'abord montré à l'échelle de la paillasse tout l'intérêt d'un procédé multi-étagé (à courants multiples) pour atteindre des spécifications données sur un polluant « modèle » (le phénol).

Nous avons ensuite pris en considération deux technologies différentes d'extraction à l'échelle pilote : l'extracteur centrifuge et le mélangeur-décanteur.

De prime abord, l'extraction centrifuge paraissait séduisante compte tenu de ses spécificités : capacité de séparer des mélanges diphasiques présentant une faible tension interfaciale et une faible différence de densité. Cependant, l'appareil testé présentait quelques inconvénients. Il n'était pas possible de contrôler la température et de modifier la géométrie du déversoir. Dans ces conditions, nos multiples essais n'ont pas été couronnés de succès. En effet, il paraissait délicat d'avoir sur un étage une séparation coacervat - phase diluée suffisamment satisfaisante pour envisager de poursuivre dans cette direction pour l'extraction.

Nous sommes donc revenus au mélangeur-décanteur qui avait le mérite d'offrir à la

fois des possibilités de contrôler la température dans la chambre de décantation et des temps de séjour compatibles avec les temps de contact étudiés en éprouvette.

Les résultats obtenus sur un étage, tant sur le plan hydrodynamique (séparation des phases) que sur le plan de l'extraction ont été très encourageants. Nous avons ensuite reproduit un contact multiple (courants croisés) en jouant sur la composition de l'alimentation. Là encore, nous avons démontré les performances de cette technologie, capable d'atteindre les normes de rejet en 6 étages.

En perspective à ce travail, il restera à faire la démonstration complète sur une batterie de mélangeurs –décanteurs à contre-courant dans des conditions thermostatées.

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Le domaine des tensioactifs et des systèmes micellaires ainsi que leurs différentes applications occupent actuellement un rôle de premier plan dans la recherche et cela va sans doute s'accroître dans les décennies à venir. Dans le but de mettre en évidence certains des aspects les plus importants de ces composés, le travail de recherche que nous présentons traite un axe de développement courant dans leurs utilisations et montre quelques nouveaux domaines potentiels pour leur exploitation future.

Les solutions aqueuses de certaines micelles de tensioactifs présentent une séparation de phases par modification de la température. Il est clair que ce phénomène peut être exploité dans la science des séparations pour le développement de l'extraction, la purification ou la pré-concentration. D'une part, la majorité des travaux de recherches ont décrit des fonctions de base, des principes expérimentaux et des applications récentes sélectionnées de cette méthode d'extraction par point de trouble (CPE) ou extraction par coacervat. Mais d'autre part, les avantages, les limites et les orientations futures de cette méthodologie sont toujours discutées.

Le but de cette thèse est de démontrer la faisabilité d'un procédé continu pour le traitement d'effluents industriels à travers la purification de solutions modèles polluées par des substances organiques ou des électrolytes dans un mélangeur-décanteur grâce à l'extraction par point de trouble. Cette technique représente une approche pratique qui répond relativement aux exigences de la chimie verte, puisqu'elle élimine la nécessité de l'utilisation de solvants organiques employés dans l'extraction liquide-liquide pour les remplacer par un tensioactif biodégradable et avec un coût énergétique bas.

Comme point de départ de la mise en œuvre de ce procédé, nous avons rappelé quelques notions de bases dans la partie bibliographique (pollution des eaux, tensioactifs, extraction liquide-liquide), pour présenter dans le chapitre 2, les différentes techniques et appareillages qui ont permis la caractérisation et l'analyse de nos systèmes. Nous avons poursuivi ce travail par une étude des propriétés thermodynamiques de la micellisation (ΔG_{mic} , ΔH_{mic} , ΔS_{mic}) et de l'adsorption (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , ΔS_{ads}) de deux tensioactifs non ioniques alcoylés (le Simulsol NW342 et le Tergitol 15S7), constatant que le processus de micellisation est un phénomène spontané mais endothermique, qui dépend de la température et de la concentration en tensioactif. On constate, d'après les valeurs des grandeurs d'adsorption à l'interface eau-air, que l'adsorption est plus favorable que la micellisation. Les

courbes de démixtion des ces deux tensioactifs sont sensibles à l'effet de divers additifs (composés organiques, électrolytes inorganiques, tensioactifs ioniques) dont il faut tenir compte pour mieux choisir les conditions d'extraction. Le chapitre 3 se termine par l'application de la théorie de Flory –Huggins-Rupert à deux tensioactifs commerciaux. Ce traitement présente un grand intérêt pour ce procédé, vu sa capacité à prédire les courbes de démixtion des systèmes binaires eau/tensioactif éthoxylé mais il reste à alimenter ce modèle par une solide base de données pour les différentes familles des tensioactifs non ioniques. Dans le quatrième chapitre de cette thèse nous avons réalisé une étude expérimentale sur l'extraction par point de trouble de quelques substances organiques (phénol, 1-phényléthanol, alcool benzylique) par des tensioactifs non ioniques (le Simulsol NW342 et le Tergitol 15-S-7) et obtenu des pourcentages d'extraction variant de 60 à 95%, et de substances métalliques (le plomb(II) et le molybdène(VI)) par des micelles mixtes (Simulsol NW342 et SDS, Simulsol NW342 et CTAB) respectivement, sans ajout de complexant puisque cette nouvelle technique permet de récupérer ces métaux par interactions électrostatiques. Différents essais, réalisés sur des solutions modèles contaminées par ces métaux ont conduit à des pourcentages d'extraction se situant entre 40 et 85%. Un plan d'expériences qui dérive du système de Scheffé et un lissage empirique des résultats obtenus à partir des données expérimentales après un seul contact d'extraction permettent de tracer des courbes iso-réponses tridimensionnelles en fonction de la température et de la concentration initiale en tensioactif (Chapitre 4). Une étude sur les vitesses de séparation et de clarification des phases et d'extraction a permis de mieux déterminer les conditions optimales de travail : après plusieurs expériences une durée de trois heures a été prise comme temps d'extraction car, même si la cinétique de séparation de ces systèmes est rapide, le temps nécessaire pour la clarification et l'extraction reste moyennement long.

Les résultats issus de l'extraction multi-étagée à courants croisés dans un mélangeur-décanteur pour le système eau/Simulsol NW342/phénol, ont permis de déterminer que six étages réels sont nécessaires pour abaisser la concentration en phénol dans la solution de 2000 mg/L jusqu'à moins de 0.3mg/L. Il reste, bien sûr, à mettre en œuvre ce procédé à plus grande échelle et à l'appliquer à des effluents réels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A.S.T.M, Standards, American society for testing materials Affiliated with the International Association for Testing Materials. Philadelphia, PA.
- Adak A., Pal A., 2006, Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies, *Sep. Purif. Technol.*, 50, 256-262.
- Adriano D. C., 1986, Trace elements in the terrestrial environment. Cap. 7, p. 219-262.
- AFNOR., 1994, norme AFNOR X31-211 Déchets, essais de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification, Normalisation, 13.
- Akita S., Rovira M., Sastre A. M. and Takeuchi H., 2008, Cloud-Point Extraction of Gold (III) with Nonionic Surfactant-Fundamental Studies and Application to Gold Recovery from Printed Substrate. *Sep. Sci. Technol.*, 33:14, 2159-2177.
- Akita S., Takeuchi H., 1995, Cloud Point extraction of organic compounds from aqueous solution with non-ionic surfactant, *Sep. Sci. Technol.*, 30, 833.
- Akita S., Takeuchi H., 1996, Equilibrium Distribution of Aromatic Compounds between Aqueous Solution and Coacervate of Non-ionic Surfactants, *Sep. Sci. Technol*, 31, 401-412.
- Al Sabag A. M., Kandil N. G., Badawi A. M., El-Sharkawy H., 2000, Surface activity and thermodynamic of micellization and adsorption for isooctylphenol ethoxylates, phosphate esters and their mixtures with N-diethoxylated perfluorooctanamide. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.* 170, 127-136.
- Alders V. L., 1959, *Liquid-Liquid Extraction, Theory and Laboratory Practice*, Elsevier Publishing Co, Amsterdam-London-New York-Princeton.
- Alexandrov S., Saboni A., Boyadzhiev L., Mouhab N., Estel L., 2000, Récupération de substances par pertraction à films tournants, *Chem. Eng. J.*, 79(2):155-163.
- Arrêté du 2 Février 1998 modifié le 7 Juin 2006 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.
- ASPA, 1990, Fascicule, Paris.
- Attwood D., Florence A. T., 1983, *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology* Chapman and Hall, Londres.
- Balaji S., Chung S.J., Thiruvengkatachari R., Moon I. S., 2007, 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, *Chem. Eng. J.*, 126(1): 51-57.
- Barry B.W., Russell G.F.J., 1972, Prediction of micellar molecular weight and thermodynamics of micellization of mixtures of alkyltrimethylammonium salts, *J Colloid Interf. Sci.*, 40, p. 174-194.
- Bear G. R., 1988, Universal Detection and Quantitation of Surfactant by High-performance liquid chromatography by means of the evaporative light-scattering detector. *J. Chromatogr*, 459, 91-107.

- Blanco J. F., 2012, La résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Principe de la Technique et Applications, 2nd Séminaire Martine Auriol.
- Bodek I., Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H., 1988, Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods, SETAC Special, Publications Series. Walton B., Conway R. Pergamon Press.
- Bogan R. H., Sawyer C. N., 1955, Biochemical degradation of synthetic detergents. II. Studies on the relation between chemical structure and biochemical oxidation. Sewage Ind. Wastes 27:917-928.
- Bogan R. H., Sawyer C. N., 1956, Biochemical degradation of synthetic detergents. III. Relations between biological degradation and froth persistence. Sewage Ind. Wastes 28:637- 643.
- Bognolo G., 1997, Nonionic Surfactants. in Lipid Technologies and Applications, éd. Gunstone, F.D., Padley, F.B., Marcel Dekker, New York, 633-694.
- Boucheseiche C., Cremille E., Pelte T., Pojer K., 2002, Pollution toxique et écotoxicologie : notions de base. Guide technique SDAGE 7, Comité de Bassin Rhône-Méditerranée- Corse, 84.
- Bouchot C., Richon D., 2001. An enhanced method to calibrate vibrating tube densitometer, Fluid Phase Equilib., 191, 189-208.
- Bourrelier P. H., Berthelin J., 1998, Contamination des sols par les éléments en traces : Les risques et leur gestion, Académie des Sciences - Techniques et documentation, Paris, p.440.
- Bowcott J. E. C., Schulman J. H., 1955, Z. Electrochem. 59, 283.
- Buron H., Mengual O., Meunier G., Cayre I., Snabre P., 2004, Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control. Polymer International. 53, 1205-1209.
- Canselier J.P., 2007., Surfactants in pollution removal and environmental protection, 37 Jornadas anuales del Comité Español de la Detergencia, Séville, 21-23 Mars. Comptesrendus, CED éd., Barcelone, 2007. 12° Giornate CID, Trieste (Italie), 13-15 Juin (Actes sur CD).
- Canselier J. P., A. Chianese A., 1992, Jorn. Com. Esp. Deterg., 23, p. 261-280, CED, Barcelona.
- Canselier J. P., Chemat F., Petrissans M., Gauthier F., 1997, Model Dishwasher Rinse Aid Including an Anionic Polymer and Nonionic Surfactants Tenside Surf. Deterg., 34 (4), 272-277.
- Canselier J. P., Gourdon C., Nogueira L. J., Duarte E.L., De Barros Neto., Haddou B., Gumila C., 2007, Procédé d'extraction sans solvant des polluants organiques et métalliques, N° d'enregistrement national 06/03632. 21 Avril 2006;Brevet N° FR2900145 (A1) ; WO-2007-122158 (PCT/EP2007/053777, 18 Avril 2007).
- Canselier J. P., Mans C., Lorens J., 1995, Los Tensioactivos en las Operaciones Unitarias de Separación, Operaciones que no Involucran una Fase Gaseosa, Ingenieria Química, 319, 149-155.
- Carey F. A. et Sundberg R.J., 1990, Advanced Organic Chemistry, Plenum, 3^e éd., New York.
- Cazabat A. M., Chateney D., Langevin D. et Pouchelon A., 1980, J. Physique Lett. 41 L441.
- Chen L. J., Lin S. Y., Huang C. C. et Chen E.M., 1998, Coll. Surfs. A 135. 175.

- Chen Y., Pan B., Zhang Q., 2007, Treatment of wastewater from benzyl alcohol production with resin adsorption, *J. Chem. Ind. Eng., (China)*-05.
- Circulaire n° 90-55 du 18/05/90 relative aux rejets toxiques dans les eaux. (BOMELT n° 968-90/27 du 30 septembre 1990).
- Copeland R.A., Ayers J.C., 1972, Trace Element Distributions in Water, Sediment, Phytoplankton, Zooplankton, and Benthos of lake Michigan. Environ. Research Group, Inc., Ann Arbor, Mich., (cited in Klein, 1975)
- Corrin M. L., Harkins W.D., 1947, *J. Am. Chem. Soc.* 69,684.
- Crook E. H., Fordyce D. B., Trebbi G. F., 1964, Thermodynamic properties of solutions of homogeneous t-octylphenoxyethoxyethanols (OP1-10), *J. Phys. Chem.*, 68, 3592-3599.
- Cutler W. G., Kissa E., 1987, Detergency: Theory and Technology, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York.
- Davidsohn A. S., Milwidsky B., 1987, Synthetic Detergents, Longman Scientific & Technical, Londres, 7e éd John Wiley & Sons, New York.
- Davies B. E., 1995, Lead In Heavy Metals in Soils. Alloway B.J. (ed.), Chapman & Hall, p. 206-223.
- Davies J. T., 1957, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity. 426-438.
- De Barros Neto E. L., 1999, Extraction liquide-liquide à deux Phases Aqueuses : Systèmes Phénol/Tensioactif polyéthoxylés, Thèse de doctorat, INP Toulouse, France.
- De Barros Neto E. L., Canselier J. P., 1998, Cloud point Behaviour and Phase Separation in Liquid Coacervate Extraction, *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 28, 433-444.
- De Barros Neto E. L., Canselier J.P., Gourdon C., 2000, Organic solvent-free extraction of phenol through liquid-coacervate systems, Solvent Extraction for the 21st Century, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Barcelone, Juillet 1999 (ISEC'99), M. Cox, M. Hidalgo et M. Valiente éd., (2001) 1, 171-176, Society of Chemical Industry, Londres.
- Dean J., 1985, Lange's handbook of chemistry, 13^{ème} éd. McGraw-Hill, New York (N.Y.).
- Décret n°2006-665 du 7 juin 2006 - art. 19 (V) JORF 8 juin 2006, modifié par Arrêté 2006-08-06 art. 1 JORF, 16 Octobre 2007.
- Degiorgio V., 1985, Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions, in: M. Corti, V. Degiorgio (eds.), Proceedings of the International School of Physics, Enrico Fermi, Course Xc, North Holland, Amsterdam, p. 303-335.
- . A., 1991, Water Treatment Handbook. Lavoisier, Paris, 6th.
- Delsol J. F, 23 octobre 2008, Le cycle vertueux des métaux: Cas du plomb, Colloque FEDEM.
- ua L. J. N., 2005, Ex ac i à d u x p h a s s a q u u s s à l'a i d d' a l c l s p l y h x y l s v u d l' l i a i d p l l u a s a i q u s d' i s a l l i q u s. Thès , INP d T u l u s , F a c .
- Dvolaitzky M., 1978, *J. Colloid Interface Sci.*, 69, 3279

- Evans D.F., Wennerström H., 1999, *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. 2ed., Wiley-VCH, New York.
- El-Amin Ahmed Adam O., Hani Al-Dujaili A., 2013, The Removal of Phenol and Its Derivatives from Aqueous Solutions by Adsorption on Petroleum Asphaltene, *Journal of Chemistry*.
- Flichy N. M. B., Lawrence C. J., Kazarian S. G., 2003, Rheology of poly(propylene glycol) and suspensions of fumed silica in poly(propylene glycol) under high-pressure CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, p. 6310-6319.
- Flory P. J., 1942, Thermodynamics of high polymer solutions, *J. Chem. Phys.* 10:51-61.
- Flory P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press. Chapter XIII, 578-580.
- Forstner V., 1981, Metal transfer between solid and aqueous phases in / *Metal Pollution in the aquatic environment*, Forstner V and Wittman GTV (Eds) p. 197-270.
- Frederich M. E., 2011, *Fundamental studies and potential application of cloud point extraction*, Washington State University, these.
- Friberg L., Nordberg G. F., Vouk V. B., 1979, *Handbook on the toxicology of metals*, Elsevier, North-Holland.
- Fujita T., Iwasa J., Hansch C., 1964, A new substituent constant derived from partition coefficients, *J. Am. Chem. Soc.* 86: 5175-5180.
- G. Bereket, A.E. Aroguz and M.Z. Özel, 1997, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 338-343.
- Galicia-Luna L. A., Richon D., Renon H., 1994, New Loading Technique for a Vibrating Tube Densimeter and Measurements of Liquid Densities up to 39.5 MPa for Binary and Ternary Mixtures of the Carbon Dioxide-Methanol-Propane System, *J. Chem. Eng. Data.* 39, 424-431.
- Ghouas H., Haddou B., Kameche M., Louhibi L., Derriche Z., Canselier J. P., Gourdon C., 2014, Cloud Point Extraction of α -Amino Acids, *Sep. Sci. Technol.*, 49, 2142-215.
- Gupy J., 1988, *La Méthode des Plas d'Expériences* (ed.), Bordas, Paris, 4-7.
- Graciaa A., Lachaise J., Sayous J. G., Grenier P., Yiv S., Schechter R. S., Wade W. H., 1983, *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 474-486.
- Grayson M., ed., vol. 8, 900-930, J. Wiley & Sons, New York.
- Griffin W. C., 1949, Classification of Surface-Active Agents by HLB. *J. Soc Cosmetic Chem.*, 1, p. 311.
- Griffin W. C., 1954, Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants, *J. Soc. Cosmetic Chem.* 5(4), 249-56.
- Gronski W., Hellmann G., Wilsch-Irrgang A., 1991, ¹³C NMR characterization of ethylene oxide/propylene oxide adducts, *Die Makromolekulare Chemie*, 192, 591-601.
- Gu T., Qin S., Ma C., 1989, *J. Colloid Interface Sci.* 127, 586.

- Gum Z., Wasan D. T., Li N., 1988, Liquid Surfactant Membranes for Metal Extractions, dans *Surfactant in Chemical/Process Engineering*, Wasan D.T., Ginn M.E., Shah D.O., éd., Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 28, 127-168.
- Gusi F., Auguet A. C., Gaillard F. X., 1997, Emulsions and Microemulsions in Metalworking Processes, dans *Industrial Applications of Microemulsions*, Solans C., Kunieda H., éd., Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 66, 389-400.
- Haddou B., 2003, Purification d'effluents par extraction à deux phases aqueuses. Thèse de doctorat, INP de Toulouse, France.
- Haddou B., Canselier J.P., Gourdon C., 2003, Purification of effluents by two-aqueous phase extraction. *Trans IChemE*, 81, 1185-1192.
- Haddou B., Canselier J.P., Gourdon C., 2006, Cloud point extraction of phenol and benzyl alcohol from aqueous stream. *Sep. Purif. Technol.*, 50, 114-121.
- Haddou B., Canselier J.P., Gourdon C., 2014, Use of cloud point ethoxylated surfactants for organic pollution removal, Chapter V from *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*, Monzer Fanun éd., Chap. 5, 97-142, Elsevier.
- Hadj Salah N., 2012, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, université de Grenoble et université Mentouri de Constantine, Thèse.
- Hao X., Pritzker K., Feng X., 2009, Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions, *J. Membrane Science*, 335(1):96-102.
- Hatton T. A., 1989, Reversed Micellar Extraction of Proteins, dans *Surfactant-Based Separation Processes*, Scamehorn J.F., Harwell J. H., éd., Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 33, 55-89.
- Heatley F., Scott J. E., 1988, A water molecule participates in the secondary structure of hyaluronan, *Biochem. J.* 254, 489-493.
- Hinze W. L., 1992, Cloud Point Extraction and Preconcentration Procedures for Organic and Related Pollutants of State Concern *Water Resour. Res. Inst. Univ. N. C.* 269.
- Hinze W. L., Pramauro E., 1993, A Critical Review of Surfactant-Mediated Phase Separation (Cloud Point Extraction): Theory and Application, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 24(2), 133-177.
- Hoar T. P., Shulman J. H., 1943, transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic
- Hood D.W., 1972, Seawater chemistry dans : *The Encyclopeddia of Geochemistry and Environmental Sciences*, Vol. IV A, Van Nostrand Reinhold Co., New-York, 1062-1070.
- Horne R. A., 1978, *The chemistry of our Environment*, A Wiley Interscience Publication. Jhon Wiley and Sons, New-York.
- Howard P. H., Meylan W. H., 1997, *Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals*. Lewis Publishers.
- Huggins M., 1942, Theory of solutions of high polymers. *J. Am. Chem.Soc.* 64, 1712.

- Ingram T., Storm S., Glembin P., Bendt S., Huber D., Mehling T., Smirnova I., 2012, Aqueous surfactant two-phase systems for the continuous countercurrent cloud point extraction. *Chemie Ingenieur Technology*. 84(6), 840-848.
- Jacobsen K., Pierick D., 2001, Injection molding innovation: the microcellular foam process, *Plastics Engineering* 57, p. 46-51.
- Jakobi G., 1985, *Angew ; Makromol. Chem.*,123-124 :119.
- Jakobi G., Lohr A., 1987, *Detergents and Textile Washing: principles and practice*. VCH., Weinheim.
- Jaworski J.R., 1978, Effets du plomb dans l'environnement canadien, CNRC No.16745, Conseil National de Recherche du Canada, Ottawa, p. 779.
- Jiang H., Fang Y., Fu, Y., Guo Q-X., 2003, Studies on the extraction of phenol in wastewater. *J. Hazardous Materials* 101(2): 179-190.
- Kabach D. S., Runnels D. D., 1980, Geochemistry of molybdenum in some stream sediments and waters. *Geochem Cosmochem AC*. 44, 447-458.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1992, *Trace elements in soils and plants*, CRC press, 2nd ed.
- Kandori K., Mc. Greevy R., Schechter., 1989, *J. Colloid Interface Sci.*, 113, 583.
- Khalid M., Joly G., Renaud A., Magnoux P., 2004, Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 5275-5280.
- Khandare P.M., Zondlo J.W., Stansberry P.B., Stiller A.H., 2000, Rheological investigation of pitch materials: Part I: Design and development of a high-temperature high-pressure (HTHP) rheometer, *Carbon*, 38(6), p. 881-887.
- Kidak R., Ince N. H., 2007, Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol, *J. Hazardous Materials*, 146(3): 630-635.
- Kratky O., Pitz I., Schmitz P. J., 1966, *Colloid Interface Sci*, 21, 24.
- Uasiri, A., Sasi, A., Aca, P., Saito, Capala, Osasa I., 2004, Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination*,163, 287-296.
- Kumari N., Pathak P. N., Mohapatra P. K., 2014, Comparative Evaluation of Different Extractants toward Cloud Formation Behavior and Metal Ion Extraction: Spectrophotometric, Dynamic Light Scattering, and Extraction Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (43), pp 15146–15153.
- Larpernt C., 1995, *Tsiacifs, Tchiquisd l'iu*, 342, Paris.
- Lazarova Z., Boyadzhieva S., 2004, Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules, *Chem. Eng. J.*, 100(1-3): 129-138.
- Li J. L., Chen B. H., 2003, Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process. *J. Colloid Interface Sci.* 263, 625-632.
- Li J-L., Bai D-S., Chen B-H., 2009, Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated alcohol surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 346, 237–243.

- Li Z., Wu M., Jiao Z., Bao B., Lu, S., 2004, Extraction of phenol from wastewater by Noctanoylpyrrolidine, *J. Hazardous Materials* 114(1-3): 111-114.
- Lindman B., Wennerstrom H., 1991, *J. Phys. Chem.* 95:6053.
- Loi du 3 Janvier., 1992 n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau. NOR: ENVX9100061L Version consolidée au 16 janvier 2015.
- Lynn J. L., Bory B. H., 1996, *Surfactant*. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Fourth edition), J.I. Kroschwitz, Ed. John Wiley & Sons, New York, NY, 478-541.
- March J., 1992, *Advanced Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons. 4^e ed. New York.
- Marcou L., 1990, Les alkylbenzènes sulfonate, *Génie des Procédés, Techniques d'I* i u , J 6 125,
- Materna K., Szymanowski J., 2002, Separation of Phenols from Aqueous Micellar Solutions by Cloud Point Extraction. *J. Colloid Interface Sci.* 255, 195-201.
- Matta R., Hanna K., Chiron S., 2008, Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH, *Sep. Purif. Technol.*, 61(3): 442-446.
- McBride M.B., 1994, *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, Oxford, p. 405.
- Mengual O., Meunier G., Cayré I., Puech K., Snabre P., 1999, *Talanta*, 50, 445-456.
- Mertsch R., Wolf B.A., 1994, Viscosity and mixing behaviour of the system ethylene polyisobutylene, *J. Supercritical Fluids*, 7(3), p. 165-169.
- Miszkievicz W., Szymanowski J., 1996, Analysis of non-ionic surfactant with polyoxyethylene chains by high-performance liquid chromatography *Critical Rev. Anal. Chem.*, 25(4), 203-246.
- Mitchell D, J., Tiddy G, J, T., Waring L., Bostock T., McDonald M. P., 1982, Phase behaviour of polyoxyéthylene surfactants with water, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* , 79, 975-1000.
- Moamer E., 2011, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants. INSA de Rouen, Thèse.
- Mohamed E. F., Andriantsiferana C., Wilhelm A.M., Delmas H., 2011, Competitive adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using sludge-based activated carbon, *Environmental Technol.*, 32(11-12):1325-36.
- Mohanty K., Das D., Biswas M. N., 2008, Treatment of phenolic wastewater in a novel multistage external loop airlift reactor using activated carbon, *Sep. Purif. Technol.*, 58(3): 311-319.
- Moroi Y., 1988, Surfactant Aggregation. Relationship between solubility and micellisation of surfactants: The temperature range of micellization, *Prog. Colloid & Polymer Sci.*, 77: p. 55-61.
- Mourey T., Oppenheimer L. E., 1984, Principles of Operation of an evaporative light scattering detector for liquid chromatography. *Anal. Chem.* 56, 2427-2434.
- Moussavi G., Mahmoudi M., Barikbin B., 2009, Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR, *Water Research*, 43(5): 1295-1302.

- Mukerjee P., Cardinal J. R., Desai N. R., 1977, *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, K. L. Mittal, Editor, Vol. 1, p. 241, Plenum Press, New York.
- Mukherjee S., Kumar S., Misra M., Fan M., 2007, Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal, *Chem. Eng. J.* 129(1-3): 133-142.
- Murray M. G., Thompson W.F., 1980, Rapid isolation of high molecular weight plant DNA, *Nucleic Acids RES.*, 8(19): 4321-4325.
- Myers D., 1988, *Surfactant Science and Technology*, Cambridge, New York: VCH, Weinheim, Volume 332, Issue 4, pp 587-588.
- Ojeda C.B., Rojas F.S., 2012, Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchim Acta* 2012 April; 177(1-2):1-21.
- Paavola S., Zetterberg K., Privalov T., Ingeborg Csregh, Christina Moberga, 2004, Aerobic Oxidation of 1-Phenylethanol Catalyzed by Palladaheterocycles, *Adv. Synth. Catal.* 346, 237 – 244.
- Paleologos E. K., Vlessidis A. G., Karayannis M. I., Evmiridis N. P., 2003, On-line sorption preconcentration of metals based on mixed micelle cloud point extraction prior to their determination with micellar chemiluminescence: Application to the determination of chromium at ng l-1 levels. *Anal. Chi. Acta.* 477, 223-231.
- Palma M. S. A., Paiva J. L., Zilli M., Converti A., 2007, Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction, *Chemical Engineering and Processing*, 46(8): 764-768.
- Potokar M.S., 1992, Acute, Subacute, and Chronic Toxicity Data on Anionics. In: *Surfactant Science Series Vol. 43 - Anionic Surfactants : Biochemistry, Toxicology, Dermatology 2nd* (edition), C. Gloxhuber; K. Künstler, Eds. Marcel Dekker, New York, NY. 81-116.
- Quina F.H., W.L. Hinze W.L., 1999, Surfactant-mediated cloud point extraction: an environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res* 38 (11) 4150-4168.
- Rio tinto, 2006, Annual report and financial statements.
- Rosen M. J., 1978, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons. New York. P. 304.
- Rosen M. J., 1987, *Surfactant in Emerging Technologies Surfactant Science Series Marcel Dekker*, New York (éd.), vol. 26.
- Rosen M. J., 1989, *Surfactants and Interfacial Phenomena. 2* (ed.), John Wiley & Sons. New York.
- Rosen M.J., 1994, Predicting synergism in binary mixtures of surfactants. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 95, 39-47.
- Rubalcaba A., Suarez-Ojeda M. E., Carrera J., Font J., Stüber F., Bengoa C., Fortuny A., Fabregat A., 2007, Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation, *Catalysis Today*, 124(3-4): 191-197.
- Rupert L. A. M., 1992, A Thermodynamic Model Clouding in Water/ Alcohol Ethoxylate Mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* 153, 92-105.
- ad G., ad M. C., 1991, L s Pla s d'Exp i c s: d l'Exp i ai à l' ssu a c Quali . ASNAR., 125-145.

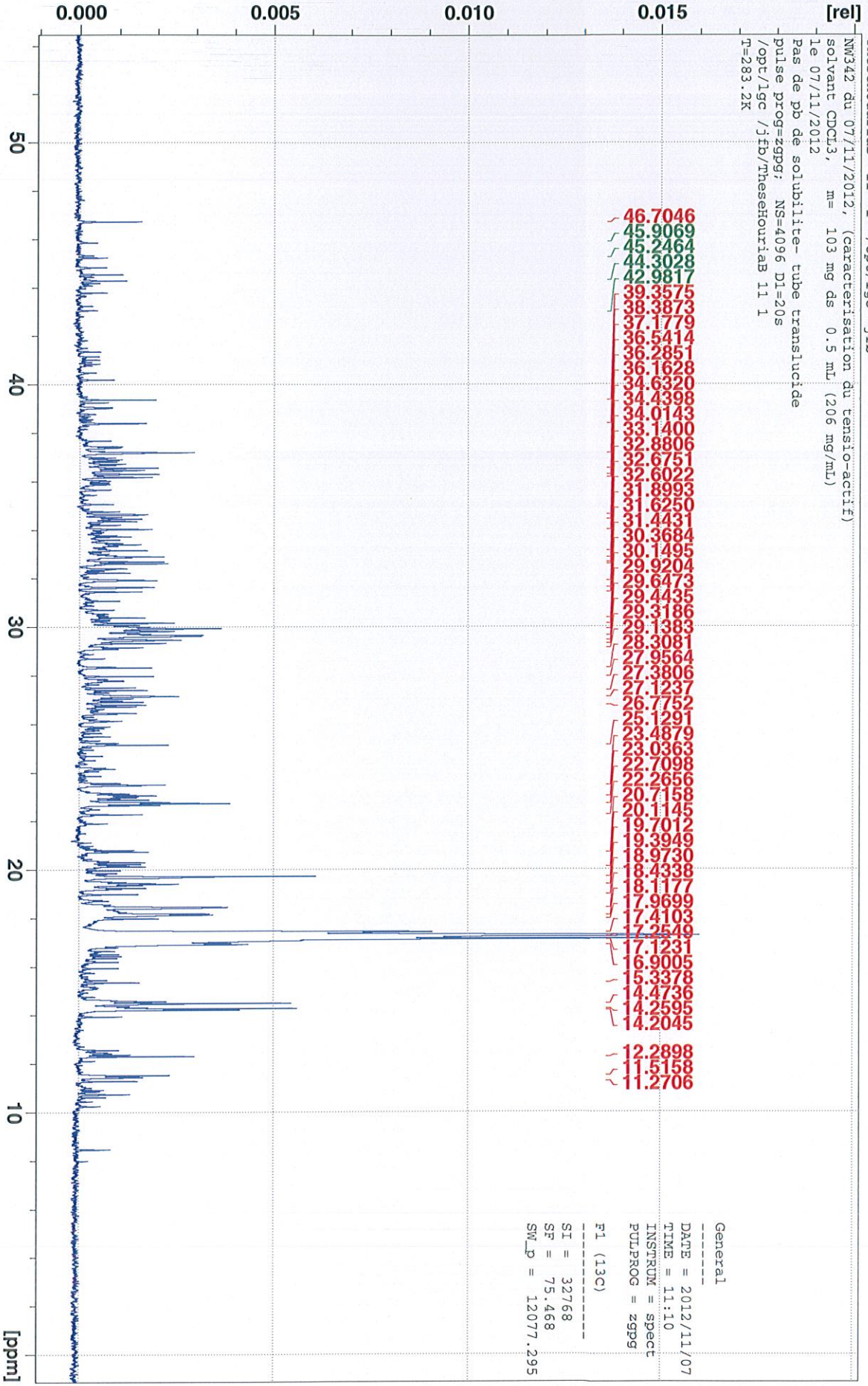
- Saito H., Shinoda K., 1967, The Solubilization of Hydrocarbons in Aqueous Solution of Non-ionic Surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 24, 10-15.
- Salager J.L., 1993, *Surfactifs en solution aqueuse*, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Sangster J., 1989, Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 18(3), 1111-1229.
- Scamehorn J. F., et Harwell J. H., 1988, Surfactant-Based Treatment of Aqueous Process Stream, dans *Surfactant in Chemical/Process Engineering*, Wasan D.T., Ginn M.E., Shah D.O., éd., Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York. 28, 77-125.
- Scamehorn J. F., Harwell J. H., 1989, Surfactant-based Separation Processes. Surfactant Science Series. Marcel Dekker. New York. Vol, 33, 29-51.
- Schick M.J. and Manning D.J., 1966, Micelle formation in mixtures of nonionic and anionic detergents, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 133-136.
- Schmitt T., Allen M.C., Brain D.K., Guin K.F., Lemmel D.E., Osburn Q.W., 1990, HPLC Determination of Ethoxylated Alcohol Surfactants in Wastewater, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 103-109.
- Schott H., 1990, Comments on hydrophile-lipophile balance systems, *J. Colloid Interface Sci.* 133, 527-529.
- Schott H., 1995, Effect of Inorganic Additives on Solutions Nonionic Surfactants. X. Micellar Properties. *J. Colloid Interface Sci.* 173, 265-277.
- Schott H., 1997, Effect of inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 189, 117-122.
- Schott H., Han S. K., 1976, Effect of inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants IV : Krafft point, *J. Pharm. Sci.*, 65,979-981.
- Schott H., Royce A. E., Han S. K., 1982, Effect of Inorganic Additives on Solutions Nonionic Surfactants. VI. Further Cloud Point Relations. *J. Pharm. Sci.*, 73(6), 793-799.
- Schott H., Royce A. E., Han S.K., 1984, Effect of Inorganic Additives on Solutions Nonionic Surfactants. VII. Cloud Point Shift Values of Individual Ions. *J. Colloid Interface Sci.* 98(1), 196-201.
- Sepulveda L., MacRitchie F., 1968 Thermodynamics of nonionic detergent-water systems, *J. Colloid Interface Sci.* 28, 19-23.
- Shinoda K., 1967, in *Solvent properties of surfactant solutions*, Shinoda K. (ed.), Marcel Dekker.
- Swe M.M., Yu L.Y.E., Hung K.C., B.H. Chen, 2006, Solubilization of selected polycyclic aromatic compounds by nonionic surfactants, *J. Surf. Deterg.* 9, 237.
- Taechangam P., Scamehorn J., Osuwan S., Rirksomboon T., 2008, Continuous cloud point extraction of volatile organic contaminants from wastewater in a multi-stage rotating disc contactor: effect of structure and concentration of solutes. *Sep. Sci. Technol.* 43(14), 3601.
- Taechangam P., Scamehorn J., Osuwan S., Rirksomboon T., 2010, Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater, *Colloids Surf. A Physicochem Eng Aspects* 347 (1-3):200-209.

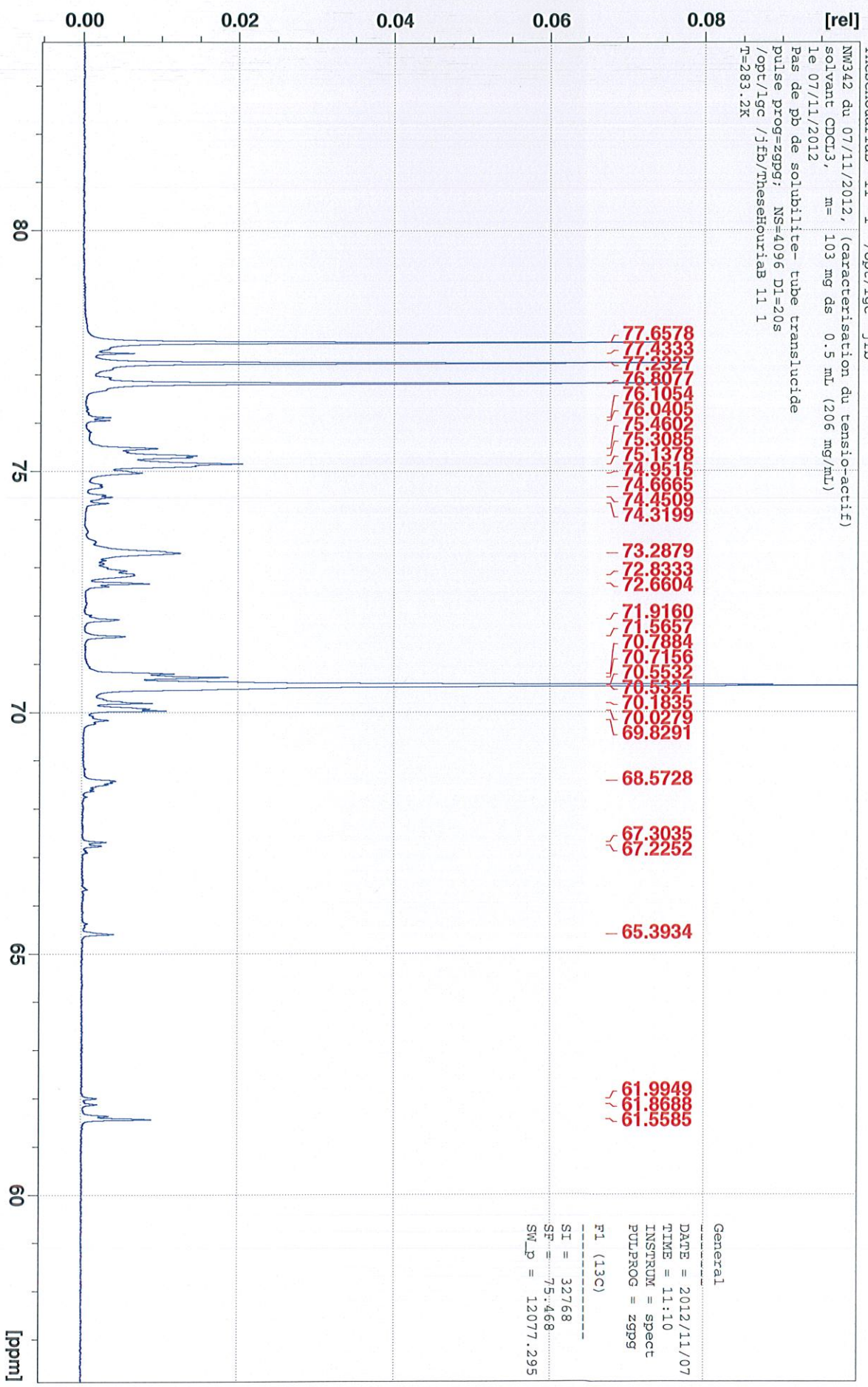
- Talbi Z., Haddou B., Bouberka Z., Derriche Z., 2009, Simultaneous elimination of dissolved and dispersed pollution from cutting oil wastes using two aqueous phase extraction methods, *J. Hazard. Mater.* 163 (2/3) 748–755.
- Teixeira da Silva de la Salles K., 2004, Approche Thermodynamique Cinétique de l'Extraction à deux Phases aqueuses à l'aide de Tensioactifs Non Ioniques. Thèse de doctorat, INP de Toulouse, France.
- Teixeira da Silva De La Salles K., Canselier J. P., Gourdon C., 2005, Characterization of a two-aqueous phase system containing a non-ionic surfactant, *J. Disp. Sci. Technol.* 26(3), 303-313.
- Thoumelin G., 1991. Présence et comportement dans le milieu aquatique des alkylbenzenesulfonates linéaires (LAS) et des alkylphénols éthoxylés (APE) ; mise au point. *Environ. Technol.*, 12, 1037-1045.
- Tong A.-J., Wu, Y., Tan, S.D., Li, L.-D., Akama, Y., Tanaka, S., 1995. Aqueous two-phase system of cationic and anionic surfactant mixture and its application to the extraction of porphyrins and metalloporphyrins. *Anal. Chim. Acta* 369, 11– 16. / vérifié 1995. P141
- Trakultamupatam P., Scamehorn J. F., Osuwan S., 2004, Scaling Up Cloud Point Extraction of Aromatic Contaminants from Wastewater in a Continuous Rotating Disk Contactor. I. Effect of Disk Rotation Speed and Wastewater to Surfactant Ratio. *Sep. Sci. Technol.* 39(3), 479-499.
- Trakultamupatam P., Scamehorn J. F., Osuwan S., 2004, Scaling Up Cloud Point Extraction of Aromatic Contaminants from Wastewater in a Continuous Rotating Disk Contactor. II. Effect of Operating Temperature and Added Electrolyte. *Sep. Sci. Technol.*, 39(3), 501-516.
- Trakultamupatam P., Scamehorn, J. F., Osuwan S., 2002, Removal of Volatile Aromatic Contaminants from Wastewater by Cloud Point Extraction. *Sep. Sci. Technol.* 37(6), 1291-1305.
- Treiner C., 1989, The thermodynamics of micellar solubilization of neutral solutes in aqueous binary surfactant systems. *Chem. Soc. Rev.*, 3, 349-356.
- Treybal, R. E., 1980, Mass-transfer operations, 3ème édition, New York: Mc Graw Hill.
- Unda Carbott de Escobar T., Canselier J. P., 2002, Pouvoir Moussant des Mélanges de Dodécylsulfate de Sodium et de Dodécanol Polyéthoxylés en Solution Aqueuse Cahiers de Formulation, vol 9, EDP Science, Les Ulis.
- Valaulikar B.S., Manohar C., 1985, the mechanism of clouding in Triton X-100: The effect of additives. *J. Colloid Int. Sci.* 108(2), p 403.
- Van Os N. M., 1998, (ed.), Nonionic Surfactants: Organic Chemistry, Marcel Dekker New York.
- Verschueren K., 1996, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, Van Nostrand Reinhold Co. 3rd Ed.
- Vidonne A., 2009, Traitement des eaux résiduaires dans les ateliers de traitement de surface - à l'aide des tensioactifs, Techniques de l'Ingénieur.
- Watanabe H., Tanaka H., 1978, A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta*, 25, 585-589.
- Winsor P.A., 1948, Hydrotropy, solubilization, and related emulsification processes. I. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 376-382.

Zeng, G-M., Xu, K., Huang, J-H., Li, X., Fang, Y-Y, et Qu, Y-H., 2008, Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane, *J. Membrane Sci.*, 310(1-2), 149-160.

ANNEXES

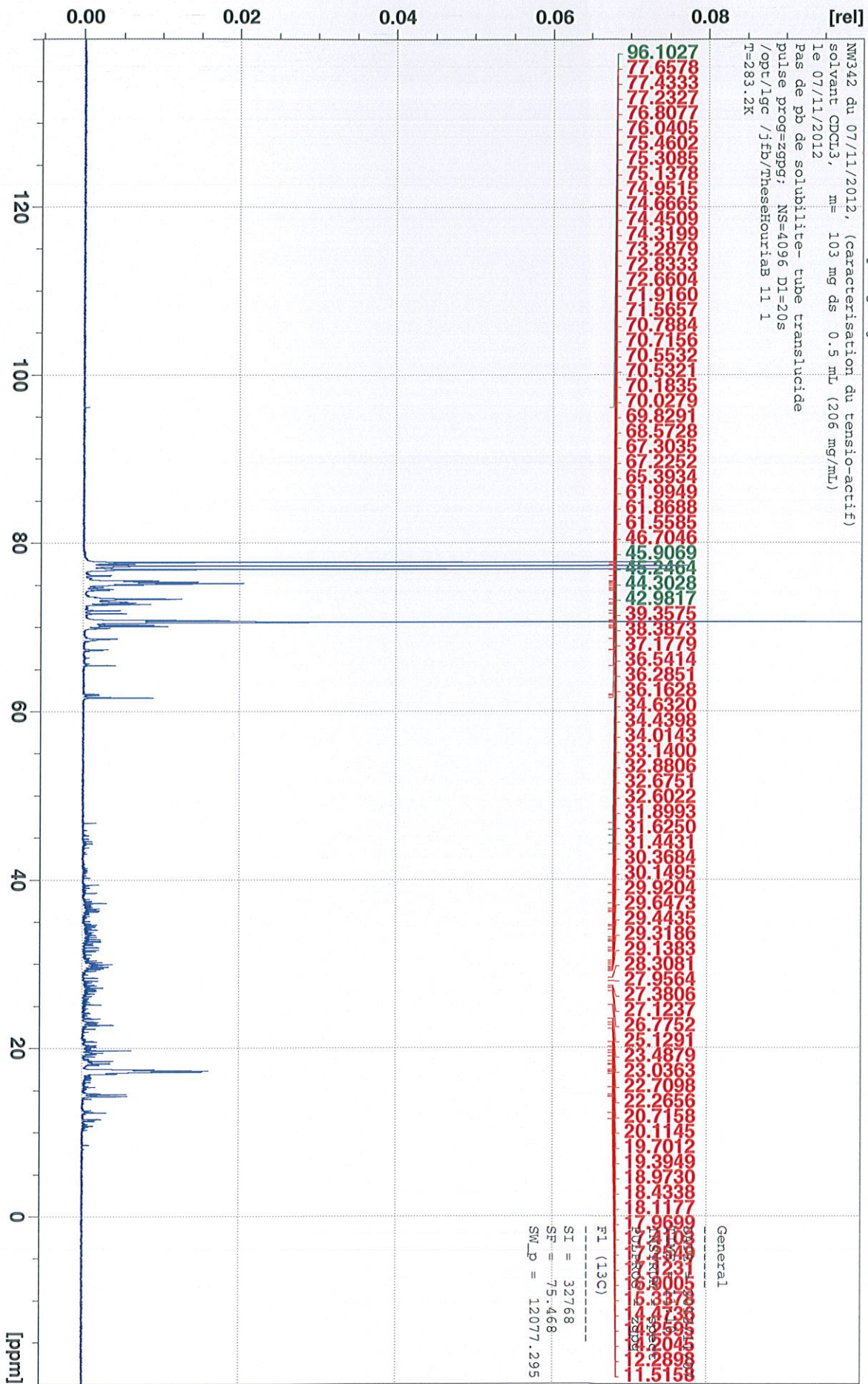
ANNEXE 1

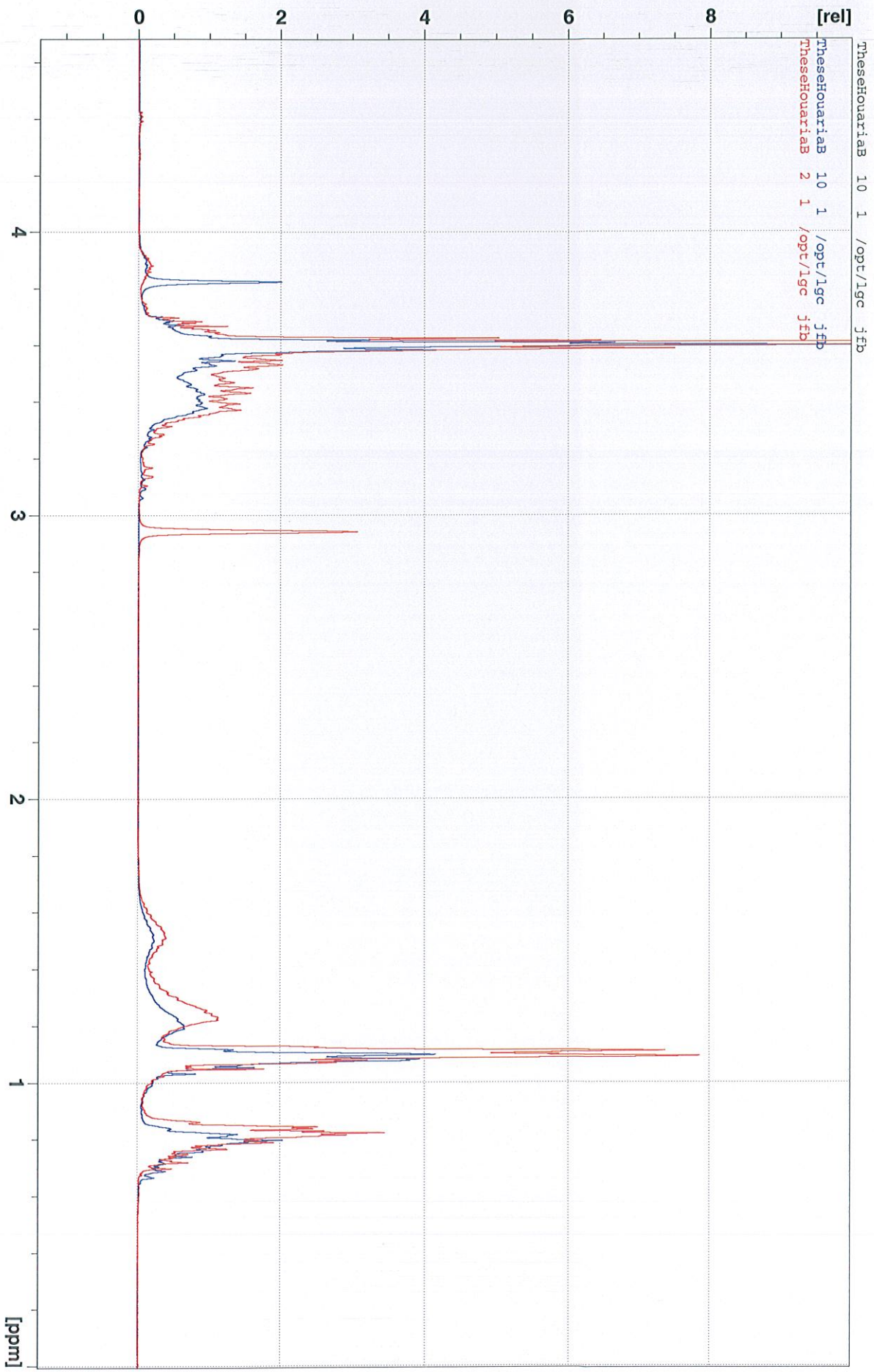




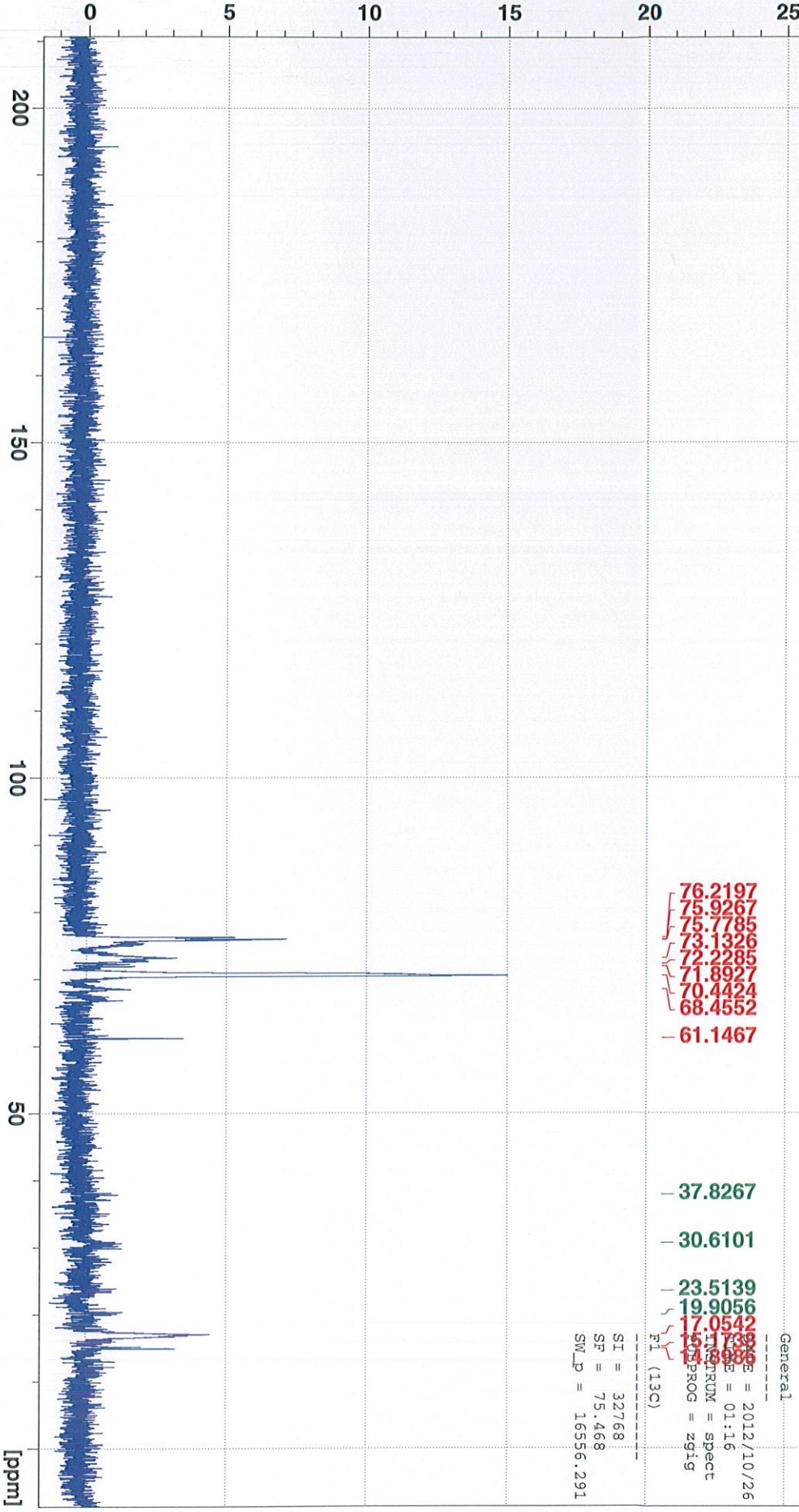
General

DATE = 2012/11/07
 TIME = 11:10
 INSTRUM = spect
 PULPROG = zgpg
 F1 (13C)
 SI = 32768
 SF = 75.468
 SW_p = 12077.295





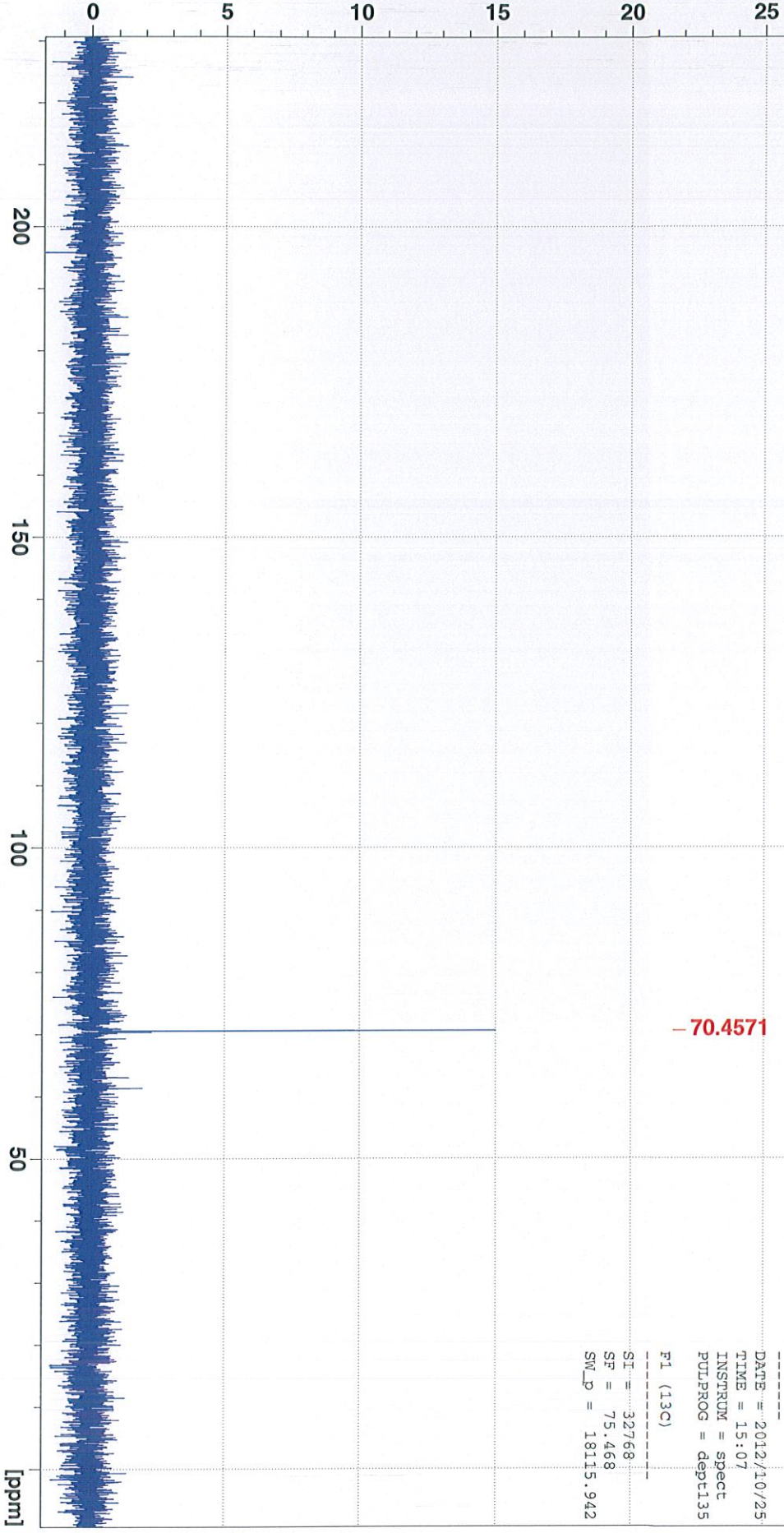
Thesehouariab 6 1 /opt/lgc jfb
 NW342-du-25/10/2012.....(caracterisation du sensio-actif)
 le 25/10/2012
 solvant D2O, m= 60 mg ds 0.75 mL (80 mg/mL)
 Pas de pb de solubilité- tube translucide
 pulse prog=depu135; NS= 1024 DE=10us di=30s
 /opt/lgc jfb/Thesehouariab 6 1
 T=283.2K

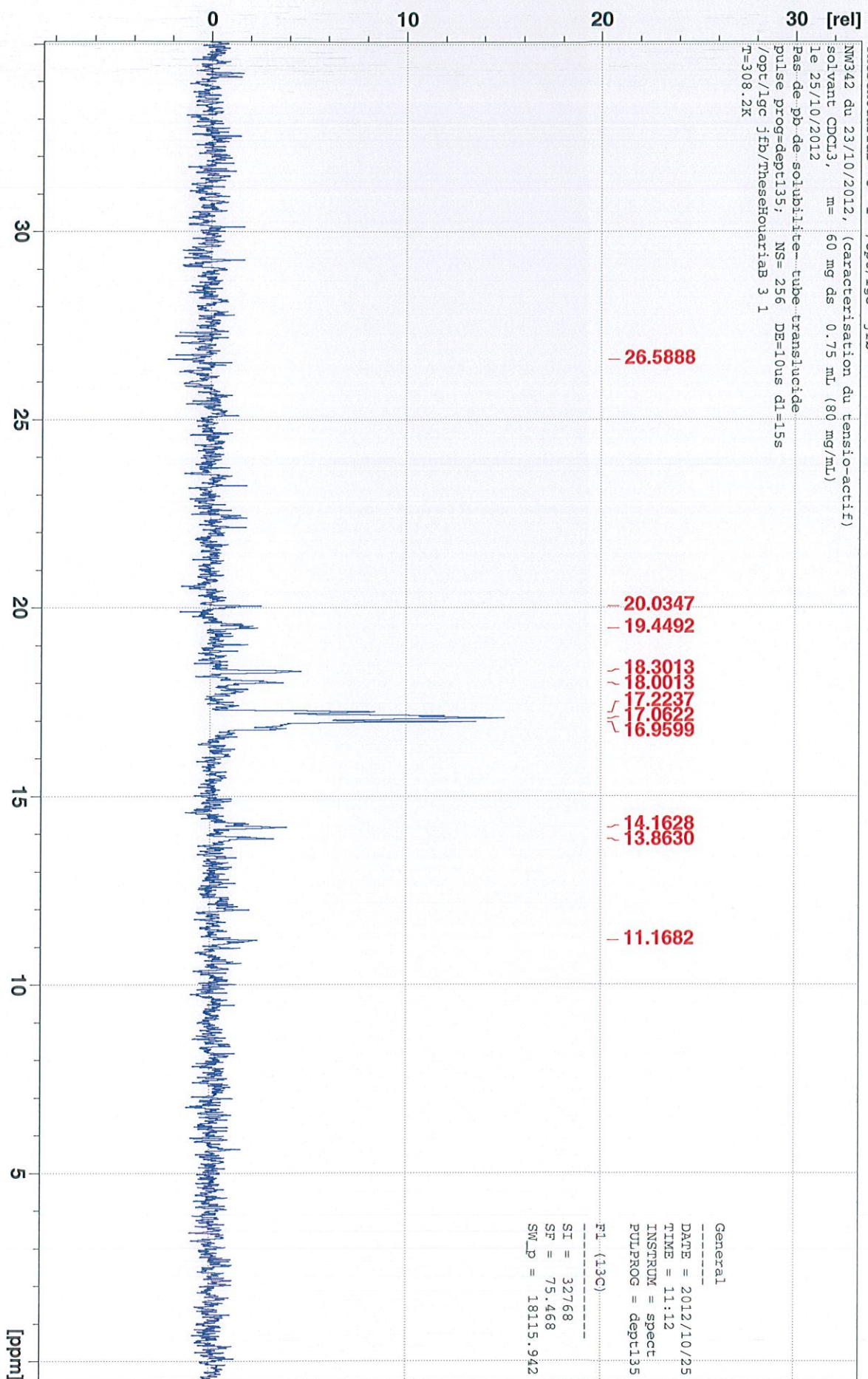


General

 Date = 2012/10/26
 Time = 01:16
 INSTRUM = spect
 PROG = zgig
 F1 (13C)
 SI = 32768
 SF = 75.468
 SW_p = 16556.291

TheseHouriaB 5 1 /opt/lgc jfb
NM342 du 23/10/2012, (caractérisation du tensio-actif)
solvant D2O, m= 60 mg ds 0.75 mL (80 mg/mL)
le 25/10/2012
pb de solubilité- tube translucide produit décanter
pulse prog=dept135, NS= 512 DE=10us dl=15s
/opt/lgc jfb/TheseHouriaB 5 1
T=308.2K





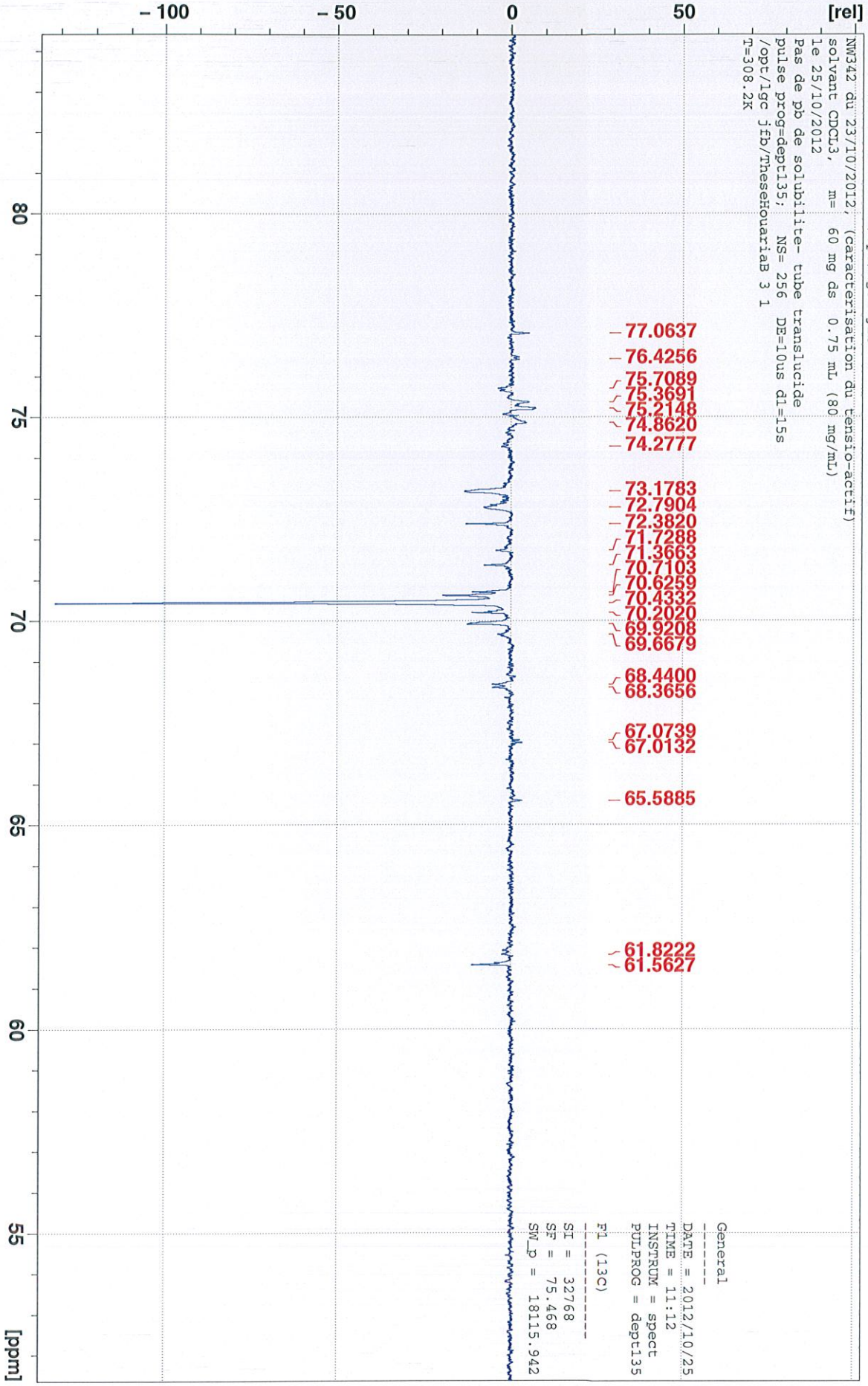
TheseHouriaB 3 1 /opt/lgc jfb
 NM342 du 23/10/2012, (caractérisation du tensio-actif)
 solvant CDCl3, m= 60 mg ds 0.75 mL (80 mg/mL)
 le 25/10/2012
 Pas de pb de solubilité - tube transluide
 pulse prog=dept135; NS= 256 DE=10us d1=15s
 /opt/lgc jfb/TheseHouriaB 3 1
 T=308.2K

General

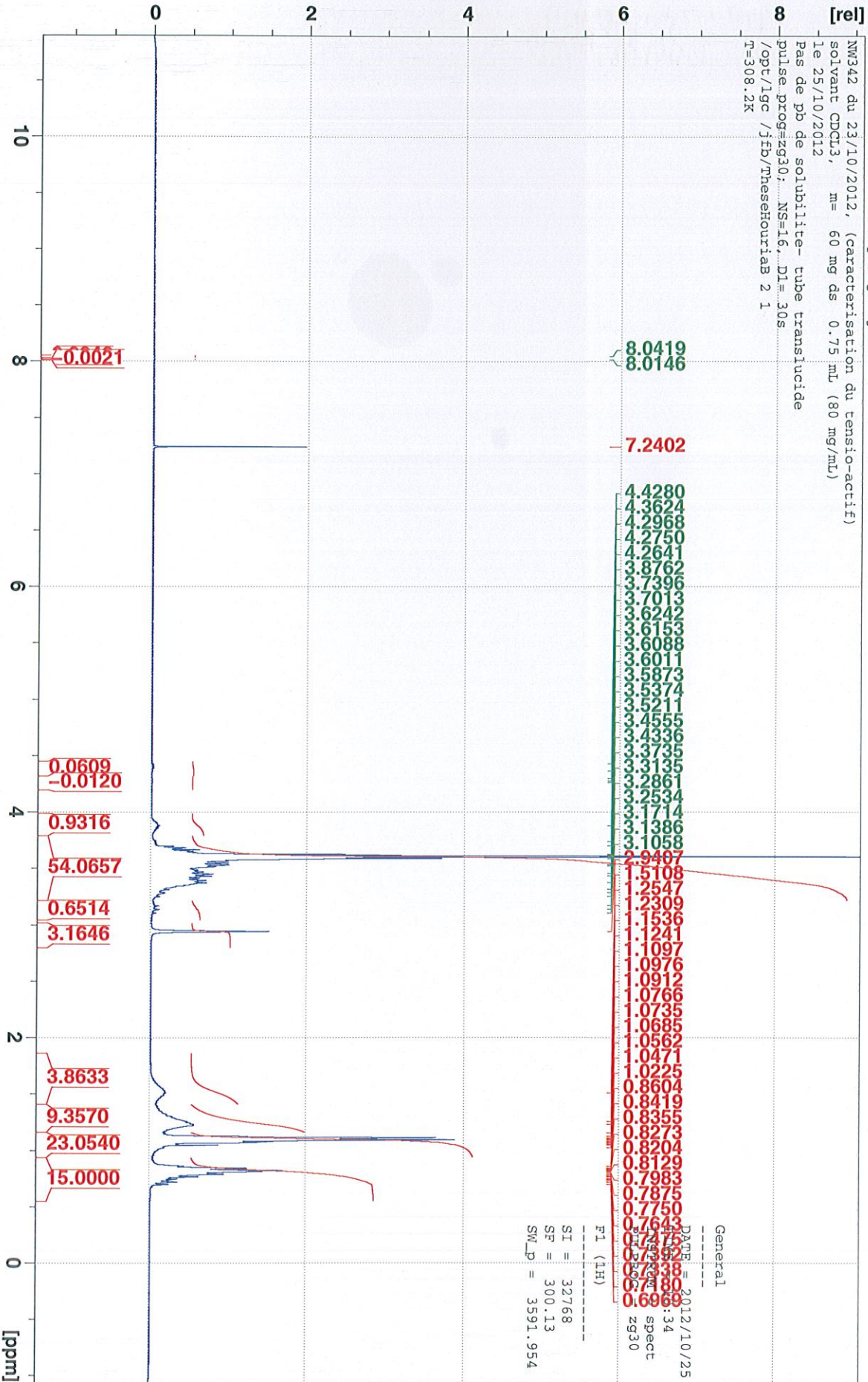
 DATE = 2012/10/25
 TIME = 11:12
 INSTRUM = spect
 PULPROG = dept135

F1 (13C)

 SI = 32768
 SF = 75.468
 SW_p = 18115.942



TheseHouriaB 2 1 /opc/lgc jfb
 NW342 du 23/10/2012, (caracterisation du tensio-actif)
 solvant CDCL3, m= 60 mg ds 0.75 mL (80 mg/mL)
 le 25/10/2012
 Pas de pb de solubilité- tube transluide
 pulse_prog=zg30; NS=16; DI= 30S
 /opc/lgc /jfb/TheseHouriaB 2 1
 F=308.2K



General
 DATE = 2012/10/25
 F1 (1H)
 SI = 32768
 SF = 300.13
 SW_D = 3591.954

ANNEXE 2

Quelques masses volumiques du système (Eau/ Simulsol NW342/phénol)

1. Température constante

$X_{\text{Simulsol NW342}}$ (% mass.)	X_{ph} (% mass.)	Température (°C)	$\rho_{\text{coacervat}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{diluée}}$ (g/cm ³)
2	0.2	28	1.0015	0.9969
4	0.2	28	1.0028	0.9967
6	0.2	28	1.0024	0.9965
8	0.2	28	1.0035	0.9962
10	0.2	28	1.0041	0.9960
12	0.2	28	1.0041	0.9959

2. Température variable

$X_{\text{Simulsol NW342}}$ (% mass.)	X_{ph} (% mass.)	Température (°C)	$\rho_{\text{diluée}}$ (g/cm ³)
2	0.2	22	0.9972
2	0.2	30	0.9958
2	0.2	38	0.9941
6	0.2	30	0.9949
6	0.2	38	0.9933

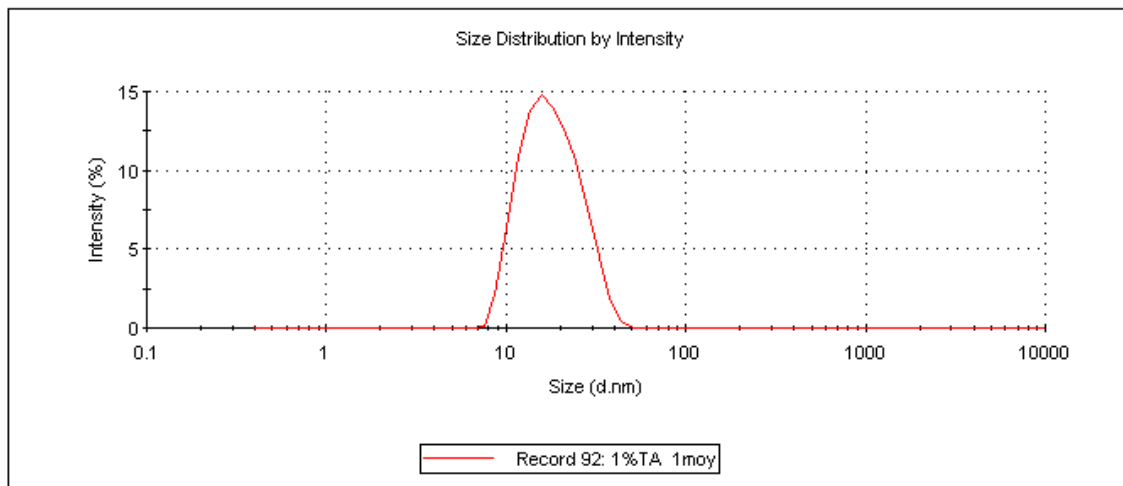
ANNEXE 3

Sample Name: 1%TA 1moy
SOP Name: size-TA-pur- 25° 120s - formation.sop
File Name: formation.dts
Record Number: 92
Material RI: 1.33
Material Absorbtion: 0.000
Dispersant Name: simulsolNW342
Dispersant RI: 1.335
Viscosity (cP): 1.0000
Measurement Date and Time: 22 January 2013 15:51:16

Temperature (°C): 25.0
Count Rate (kcps): 226.8
Cell Description: Disposable sizing cuvette
Duration Used (s): 70
Measurement Position (mm): 4.65
Attenuator: 8

	Size (d.nm):	% Intensity	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 20.17	Peak 1: 18.69	100.0	6.884
PDI: 0.098	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.962	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report

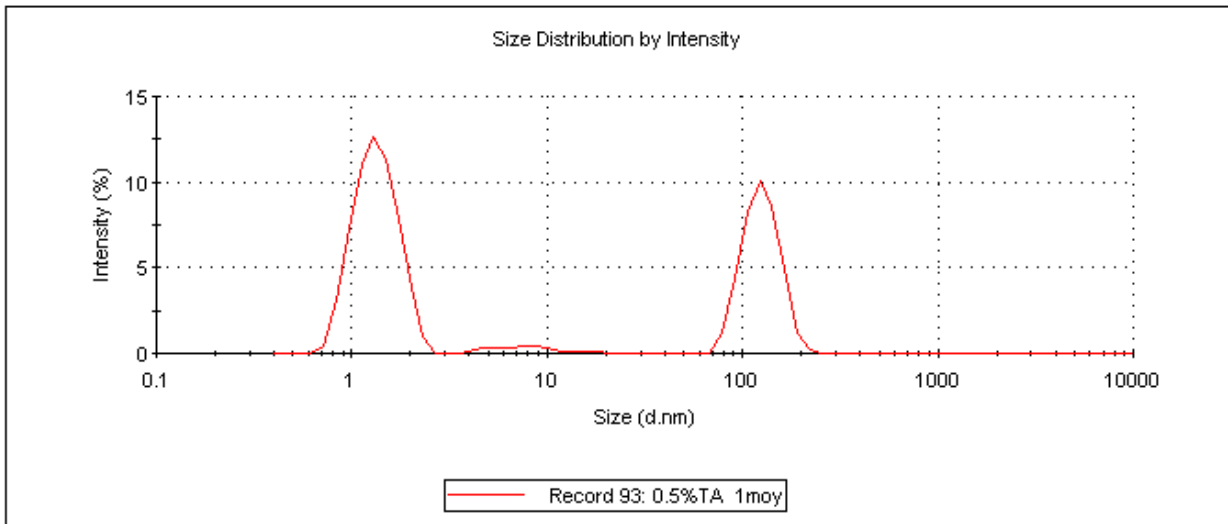


Sample Name: 0.5%TA 1moy
SOP Name: size -TA-pur- 25° 120s - formation.sop
File Name: formation.dts
Record Number: 93
Material RI: 1.33
Material Absorbion: 0.000
Dispersant Name: simulsoINW342
Dispersant RI: 1.335
Viscosity (cP): 1.0000
Measurement Date and Time: 22 January 2013 15:51:54

Temperature (°C): 25.0
Count Rate (kcps): 152.3
Cell Description: Disposable sizing cuvette
Duration Used (s): 80
Measurement Position (mm): 4.65
Attenuator: 11

	Size (d.nm):	% Intensity	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 228.5	Peak 1: 1.353	58.3	0.3391
Pdl: 0.379	Peak 2: 126.0	38.7	26.52
Intercept: 0.823	Peak 3: 9.642	1.9	3.281

Result quality : Refer to quality report

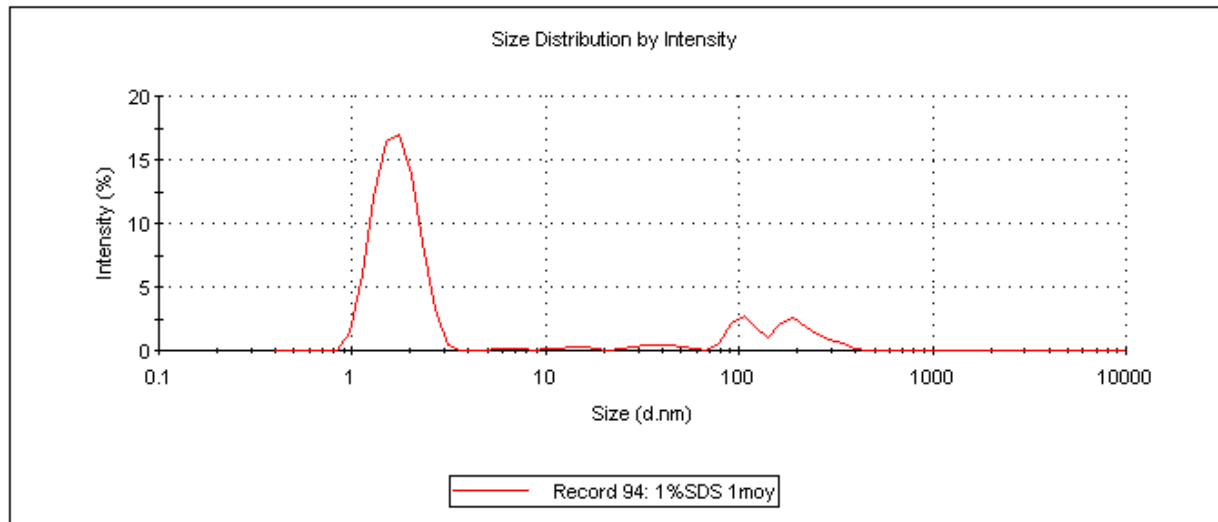


Sample Name: 1%SDS 1moy
SOP Name: size-TA-pur- 25* 120s - formation.sop
File Name: formation.dts
Record Number: 94
Material RI: 1.33
Material Absorbtion: 0.000
Dispersant Name: SDS
Dispersant RI: 1.334
Viscosity (cP): 1.0000
Measurement Date and Time: 22 January 2013 15:52:10

Temperature (°C): 24.9
Count Rate (kcps): 133.6
Cell Description: Disposable sizing cuvette
Duration Used (s): 80
Measurement Position (mm): 1.25
Attenuator: 11

	Size (d.nm):	% Intensity	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 531.4	Peak 1: 1.716	78.0	0.4238
Pdl: 0.639	Peak 2: 214.1	10.4	57.73
Intercept: 0.815	Peak 3: 107.9	7.9	17.88

Result quality : Refer to quality report

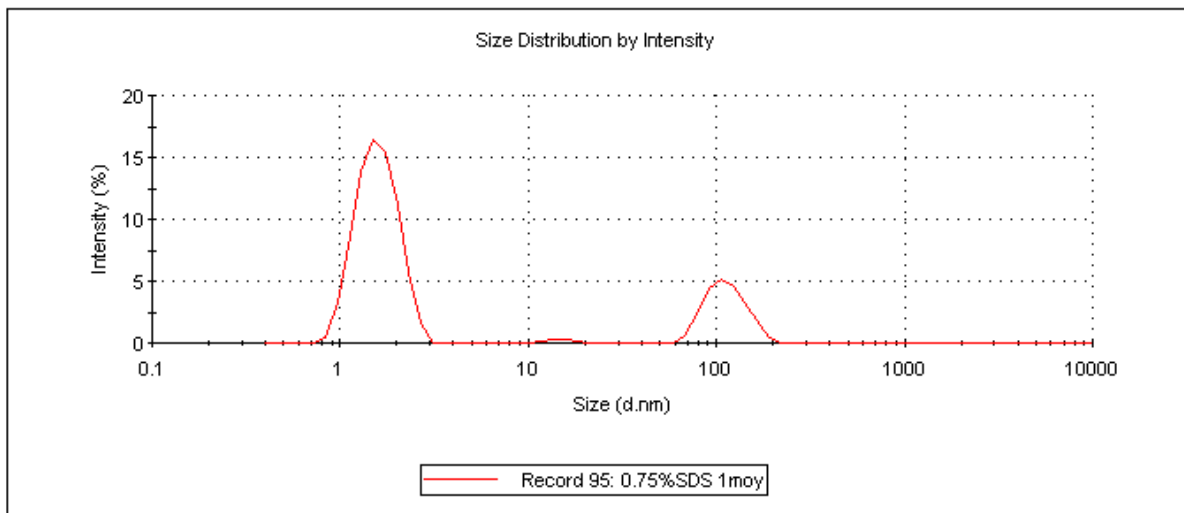


Sample Name: 0.75%SDS 1moy
SOP Name: size-TA-pur- 25° 120s - formation.sop
File Name: formation.dts
Record Number: 95
Material RI: 1.33
Material Absorbtion: 0.000
Dispersant Name: SDS
Dispersant RI: 1.334
Viscosity (cP): 1.0000
Measurement Date and Time: 22 January 2013 15:52:27

Temperature (°C): 25.0
Count Rate (kcps): 140.9
Cell Description: Disposable sizing cuvette
Duration Used (s): 70
Measurement Position (mm): 4.65
Attenuator: 11

	Size (d.nm):	% Intensity	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 262.4	Peak 1: 1.603	76.5	0.4003
Pdl: 0.433	Peak 2: 114.3	22.5	27.11
Intercept: 0.806	Peak 3: 14.76	0.9	2.731

Result quality : Refer to quality report

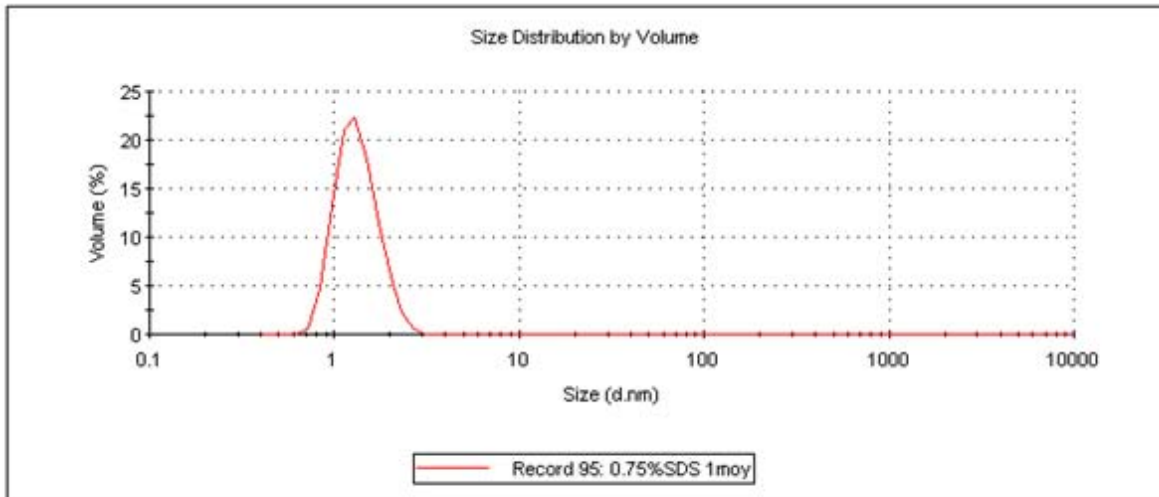


Sample Name: 0.75%SDS 1mo y
SOP Name: size-TA-pur- 25° 120s - formation.sop
File Name: formation.dts
Record Number: 95
Material Rt: 1.33
Material Absorbtion: 0.000
Dispersant Name: SDS
Dispersant Rt: 1.334
Viscosity (cP): 1.0000
Measurement Date and Time: 22 January 2013 15:52:27

Temperature (°C): 25.0
Count Rate (kcps): 140.9
Cell Description: Disposable sizing cuvette
Duration Used (s): 70
Measurement Position (mm): 4.65
Attenuator: 11

	Size (d.nm):	% Volume	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 262.4	Peak 1: 1.351	100.0	0.3569
PdI: 0.433	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.806	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report

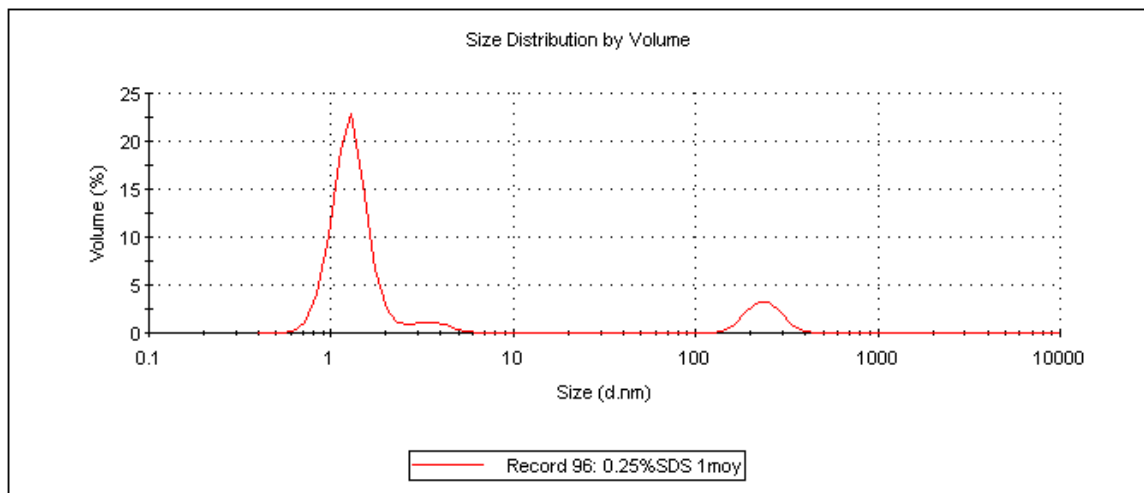


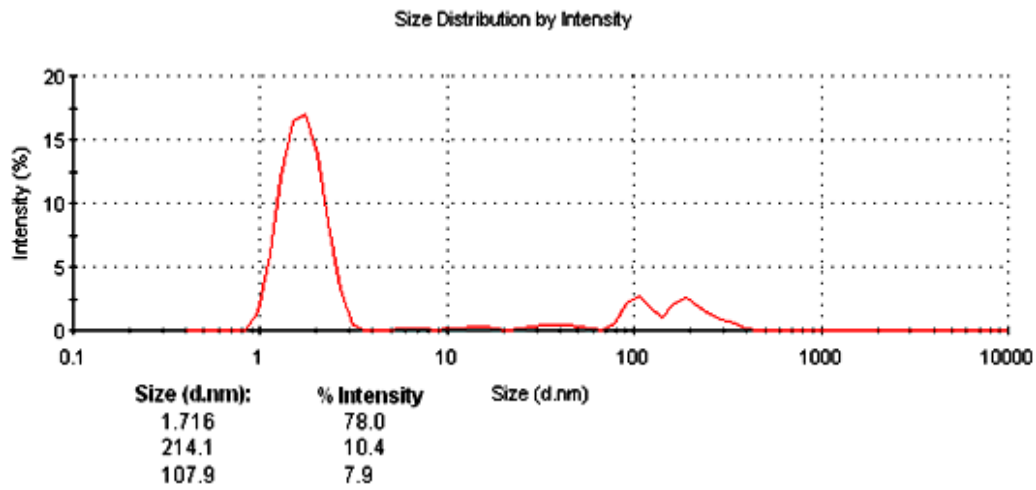
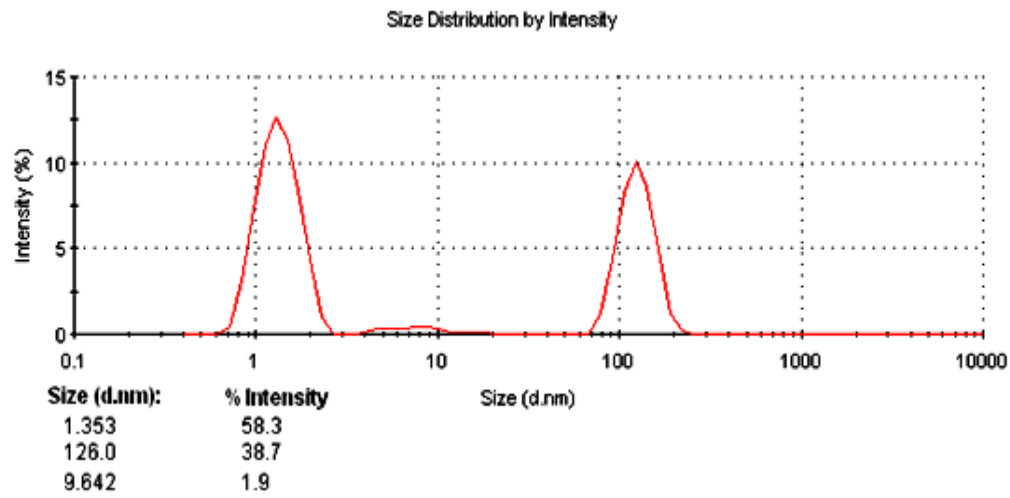
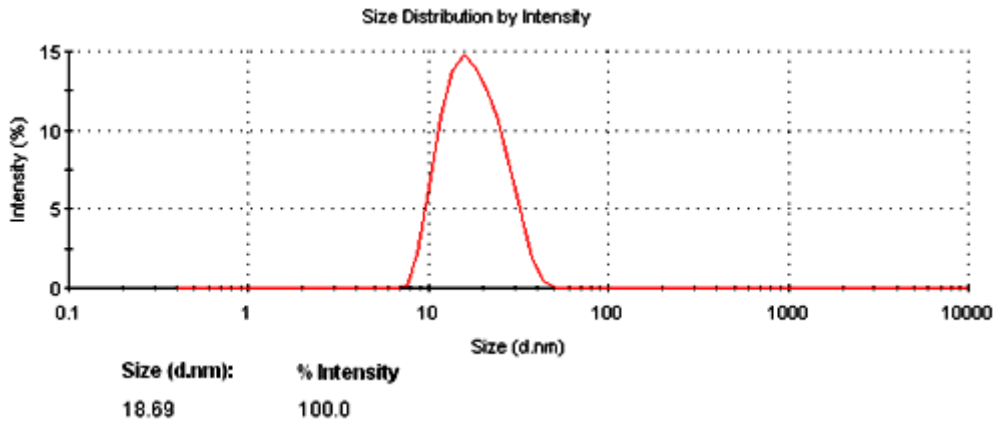
Sample Name: 0.25%SDS 1moy
SOP Name: size-TA-pur- 25° 120s - formation.sop
File Name: formation.dts
Record Number: 96
Material RI: 1.33
Material Absorbion: 0.000
Dispersant Name: SDS
Dispersant RI: 1.335
Viscosity (cP): 1.0000
Measurement Date and Time: 22 January 2013 15:52:39

Temperature (°C): 25.0
Count Rate (kcps): 296.4
Cell Description: Disposable sizing cuvette
Duration Used (s): 60
Measurement Position (mm): 4.65
Attenuator: 11

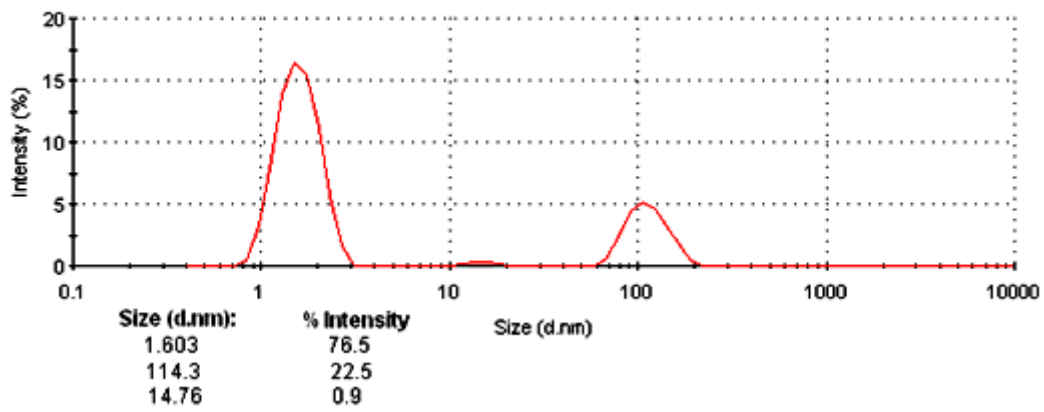
	Size (d.nm):	% Volume	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 475.2	Peak 1: 239.0	12.6	50.05
Pdl: 0.606	Peak 2: 1.304	83.0	0.3245
Intercept: 0.865	Peak 3: 3.598	4.3	0.7228

Result quality : Refer to quality report





Size Distribution by Intensity



Size Distribution by Volume

