

Mémoire de Master

Présenté par :

- CHEURFA Sylia
- BENAMARA Sylia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Analyses chimiques

Thème:

Etude de l'élimination de phénol du milieu aqueux par extraction liquide-liquide en utilisant le liquide ionique hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

Soutenu le: 27/09/2017

Devant le jury composé de:

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
TOUATI Née TALANTIKIT Djahida	Chimie	Présidente
HENACHE Zahir	Chimie	Examineur
SIFAOUI Hocine	Chimie	Encadreur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont soutenu et encouragé

Jusqu'au bout et à qui je dois tout l'amour et le respect

A mes frères

A mon frère fawzi et sa femme et son fils

A mes sœurs

A tout mes ami(e)s

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail

CHEURFA SYLIA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont soutenu et encouragé

Jusqu'au bout et à qui je dois tout l'amour et le respect

A mes frères

A mon frère LYES et sa femme et ses enfants

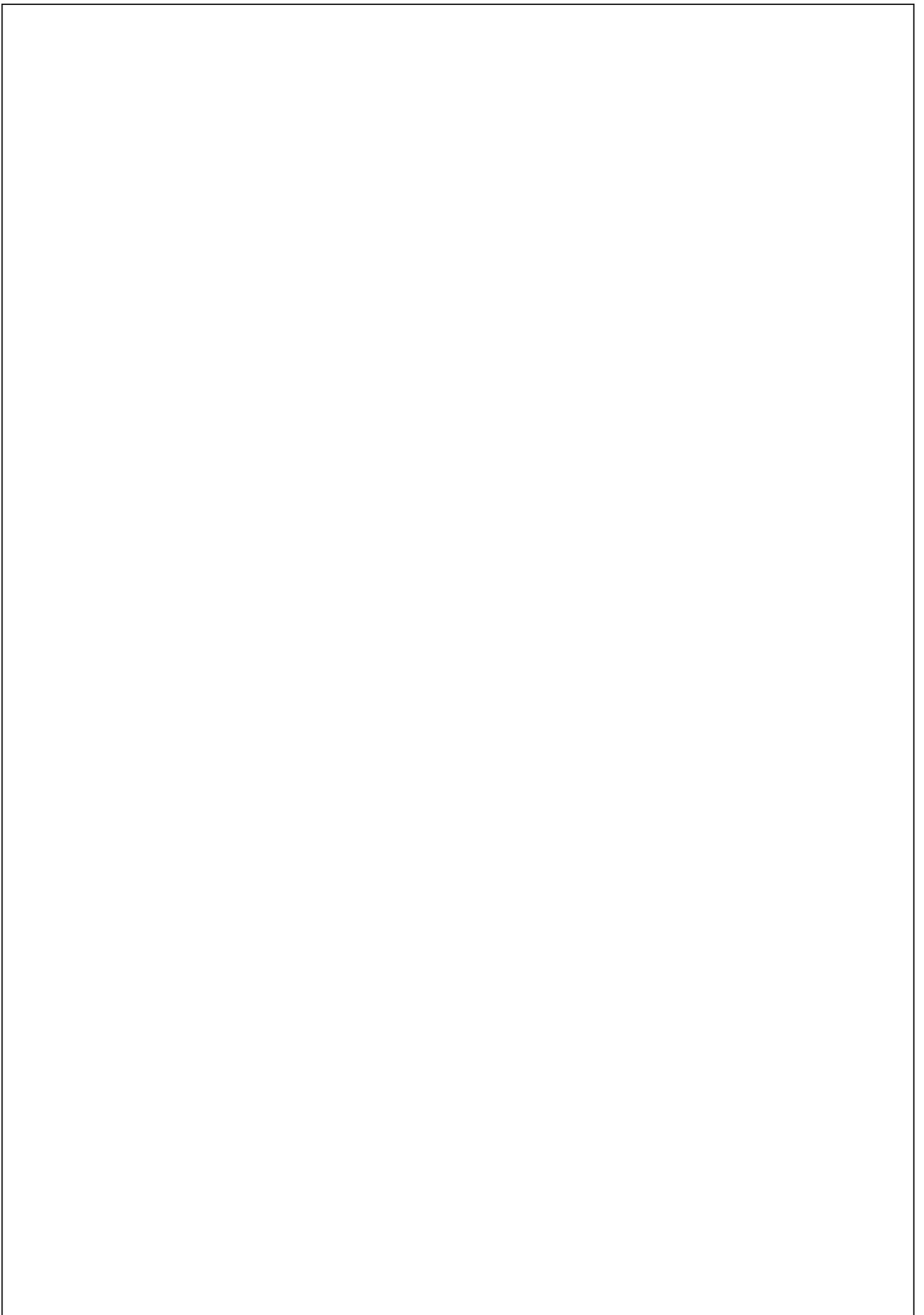
A ma sœur et son mari et ses enfants

A mon fiancé et sa famille

A tout mes ami(e)s

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail

BENAMARA SYLIA



REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous adonné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr SIFAOUI Hocine, pour ses conseils très précis et aides durant toute la période de notre travail.

Ainsi nous tenons à remercier les membres de jurys Mme TOUATI Djahida et Mr HENACHE Zahir pour leurs précieuses remarques.

Nous tenons également à remercier toutes les techniciennes de laboratoire de génie des procédés de l'université d'A. Mira Béjaia.

Enfin nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce modeste travail.

Abréviations

%: pourcentage

C: Degrés Celsius

UV: ultraviolet

λ : la longueur d'onde

A: absorbance (μ s)

T: Température ($^{\circ}$ C)

S: Solvant

K: coefficient de partage

r: rendement (%)

C: Concentration (mg/l)

V_{ag} : vitesse d'agitation (t/mn)

t_{ag} : temps d'agitation (mn)

DCM: Dichlorométhane

1,2- DCE: 1,2-Dichloroethane

OCT: Octanol-1

DCM.S.LI: Dichlorométhane sans liquide ionique

DCM.A.LI: Dichlorométhane avec liquide ionique

$C_{ph/ eau}^0$: Concentration initial du phénol dans l'eau

$C_{ph/ eau}^R$: Concentration du phénol résiduelle dans l'eau

$C_{ph/ DCM}$: Concentration du phénol dans le Dichlorométhane

$C_{ph/1,2DCE}$: Concentration du phénol dans le 1,2-Dichloroethane

Liste des abréviations

$C_{ph/OCT}$: Concentration du phénol dans le 1-Octanol-1

$C_{ph/ SO}$: Concentration du phénol dans la phase organique

$C_{ph/ SA}$: Concentration du phénol dans la phase aqueuse

mg/l: milligramme/ litre

pH : potentiel hydrogène.

Liste des tableaux

Tableau 1	Tableau de miscibilité des solvants
Tableau 2	matériels utilisés
Tableau 3	les propriétés physico-chimiques de phénol
Tableau 4	les propriétés physico-chimiques d' hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium.
Tableau 5	les propriétés physico-chimiques d'eau
Tableau 6	les propriétés physico-chimiques de Dichlorométhane
Tableau 7	les propriétés physico-chimiques de 1,2-Dichloroethane
Tableau 8	les propriétés physico-chimiques de l'Octanol-1
Tableau 9	Les valeurs de l'absorbance et de la concentration obtenues avec le Dichlorométhane
Tableau 10	les valeurs de l'absorbance et de la concentration obtenues avec le 1,2-Dichloroethane
Tableau 11	les valeurs de l'absorbance et de la concentration obtenues avec l'Octanol-1
Tableau 12	les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r des solvants à T=20°C
Tableau 13	les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec le Dichlorométhane
Tableau 14	valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec 1,2-Dichloroethane
Tableau 15	les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec l'Octanol-1

Liste des tableaux

Tableau 16	les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec le Dichlorométhane
Tableau 17	valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec le 1,2-Dichloroethane
Tableau 18	les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec l'Octanol-1
Tableau 19	les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r de Dichlorométhane avec et sans liquide ionique

Liste des figures

Figure 1	la pollution organique
Figure 2	La forme mésomère du phénol
Figure 3	oxydation du phénol
Figure 4	Présentation de l'extraction liquide- liquide
Figure 5	Processus de l'extraction
Figure 6	la formule chimique de phénol
Figure 7	Formule de hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
Figure 8	Structure de l'eau
Figure 9	Structure de Dichlorométhane
Figure 10	Structure de 1,2- Dichloroethane
Figure 11	Structure de l'Octanol-1
Figure 12	les diverses formes d'ampoules
Figure 13	la balance
Figure 14	le pH-mètre
Figure 15	Thermostat
Figure 16	Spectrophotomètre

Figure 17	courbe d'étalonnage de Dichlorométhane
Figure 18	courbe d'étalonnage de 1,2-Dichloroethane
Figure 19	courbe d'étalonnage de l'Octanol-1
Figure 20	K en fonction de solvant à T=20°C
Figure 21	rendement en fonction de solvant à T=20°C
Figure 22	K en fonction de pH obtenu avec le Dichlorométhane
Figure 23	rendement en fonction de pH obtenu avec le Dichlorométhane
Figure 24	K en fonction de pH obtenu avec le 1,2- Dichloroethane
Figure 25	rendement en fonction de pH obtenu avec le 1,2- Dichloroethane
Figure 26	K en fonction de pH obtenu avec l'Octanol-1
Figure 27	rendement en fonction de pH obtenu avec l'Octanol-1
Figure 28	K en fonction de DCM.S.LI et DCM.A.LI
Figure 29	le rendement en fonction de DCM.S.LI et DCM.A.LI

SOMMAIRE

	Page
Introduction générale.....	1
 CHAPITRE I: Généralités sur la pollution	
I.1 Introduction	3
I.2 Les sources de pollution des eaux	3
I.3 Types de pollutions	5
I.4 Type de polluants	7
I.5 Phénol et ses dérivés	9
I.6 Traitement d'élimination de phénol	11
 CHAPITRE II: La présentation de la technique d'extraction liquide-liquide	
II.1 Introduction	12
II.2 Les différentes techniques d'extraction	12
II.3 Principe de base de l'extraction liquide- liquide	13
II.4 Processus de l'extraction	15
II.5 Coefficient de distribution (ou partage)	16
II.6 Rendement	17
II.7 notion de miscibilité et de solubilité	17
II.9 Les facteurs influencent l'extraction liquide-liquide	21
II.10 Avantages et désavantages de l'extraction liquide- liquide	21
 CHAPITRE III: partie expérimentale	
III.1 Matériels, produits et mode opératoire	22
III.2 Résultats expérimentaux et discussion	37
 Conclusion générale	 50
 Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement. C'est un phénomène planétaire qui n'épargne ni les eaux marines ni les eaux terrestres et portant atteinte à la faune et à la flore en général et à la santé humaine en particulier.

L'être humain est le seul responsable de cette pollution, qui est engendrée par ses activités industrielles, agricoles et ménagères, et par les différents types de moyens de transports.

Les polluants chimiques de l'eau sont soit de nature organique comme les aromatiques et les poly-aromatiques, soit de nature minérale comme les métaux lourds, comme ils peuvent être de nature radioactive comme les combustibles des centrales nucléaires et leurs dérivés.

Ces dernières années beaucoup de pays, pour lutter contre la pollution en général et celle de l'eau en particulier, durcissent la réglementation sur le versement dans la nature des différents types de déchets par les industriels et ils leurs exigent le traitement de leurs effluents à la source ou bien de les évacués dans les stations de traitement, comme ils demandent aux agriculteurs de réduire l'utilisation intense des pesticides.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'élimination de phénol (polluant organique) de l'eau par la méthode d'extraction liquide-liquide, en utilisant le Dichlorométhane, le 1,2-Dichloroethane et l'Octanol-1 comme solvants organiques d'extraction. On introduisent le liquide ionique hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [Emim][PF₆], nous avons testé la possibilité de l'amélioration de l'extraction de cette molécule dans le cas du solvant Dichlorométhane.

Dans la littérature, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'élimination des polluants organiques en général et phénoliques en particulier en utilisant différentes techniques de séparation telles que :

- 1- l'extraction par solvant
- 2- l'extraction par membrane
- 3- l'adsorption sur des phases solides
- 4- l'oxydation et le traitement biologique

La technique utilisée dans ce travail est l'extraction liquide-liquide, technique courante de l'industrie chimique qui est basée sur le transfert de matière entre deux liquides non ou partiellement miscibles : une phase aqueuse contaminée et un solvant qui est choisit en fonction de son efficacité et sa sélectivité pour les éléments à extraire.

L'extraction liquide-liquide est une technique simple qui permet d'extraire et de séparer une grande variété de molécules organiques à partir des solutions aqueuses. Son principe repose sur la différence de miscibilité du soluté entre deux solvants totalement ou partiellement immiscibles.

Ce travail sera organisé de la manière suivante :

- 1/ Introduction général
- 2/ Chapitre I : Généralités sur la pollution
- 3/ Chapitre II : La présentation de la technique d'extraction liquide-liquide
- 4/ Chapitre III : Partie expérimentale
 - Matériel, Produits et Mode opératoire
 - Résultats expérimentaux et discussion
- 5/ Conclusion générale

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LA
POLLUTION

I.1 Introduction

La pollution est une modification défavorable de milieu naturel, elle peut affecter directement l'homme, dans sa santé ou son environnement proche. Elle peut aussi l'affecter indirectement à travers la chaîne alimentaire ou l'environnement plus lointain. Polluer c'est salir, souiller, dégrader l'environnement.

La pollution n'est pas un phénomène moderne: elle est connue depuis des millénaires. Les villes ont été pendant très longtemps souillées par les ruisseaux d'écoulement des eaux usées et les ordures ménagères. Les eaux superficielles, voire les nappes phréatiques, pouvaient alors être contaminées. La pollution s'est aggravée avec la révolution industrielle. La production d'énergie, la chimie, les transports, qui se sont fortement développés pour satisfaire les besoins croissants de la population, sont devenus sources de progrès, mais ont des impacts sur l'environnement.

La pollution peut être de nature très variées selon l'activité: effluents contenant des produits chimiques, dissipation de chaleur dans l'environnement.

L'activité humaine, qu'elle soit industrielle (chimie, papeterie, agroalimentaire,...), urbaine (usages domestiques, commerce...), ou agricole (utilisation d'engrais et pesticides) produit des quantités de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différents types de pollution : des pollutions organiques (essentiellement d'origine animale), chimiques (pesticides, métaux, détergents...), biologiques (bactérie, virus...).

Ces polluants sont émis dans l'atmosphère, évacués dans les eaux usées ou épandus sur les sols, sous forme de gaz, de substances dissoutes ou de particules. La plupart finissent par rejoindre les milieux aquatiques grâce à l'eau qui est capable de dissoudre des grandes quantités de substances.

I.2 Les sources de pollution des eaux

La pollution des ressources en eau peut avoir de multiples origines. Il y a différents types de pollution liée aux activités humaines, qu'il s'agisse de pollution domestique et urbaine, industrielle ou agricole.

1.2.1. La pollution domestique et urbaine

La pollution domestique issue des ménages, dont des habitations individuelles, toujours existé. En milieu rural, par exemple, les ordures ménagères jetées près de l'habitation ajoutées aux purins et aux matières fécales des animaux domestique contribuaient à polluer la nappe phréatique.

Les divers rejets sont canalisées par les égouts puis rejetées directement dans le milieu naturel contribuent autant à la pollution de l'environnement [1].

1.2.2. La pollution d'origine agricole

L'agriculture constitue la première cause de pollution diffuse des ressources en eau. Lorsqu'on considère les pollutions d'origine agricole, il faut englober à la fois celles qui ont trait aux cultures et à l'élevage. Les activités agricoles sont, en particulier largement impliquer dans les apports d'azote et surtout, de ses dérivés, nitrates et nitrites, que l'on trouve en forte concentration dans les engrais, mais aussi dans les lisiers et purins d'élevage.

Les pesticides utilisés pour le traitement des cultures sont également une source connue de dégradation des ressources en eau [2].

1.2.3. La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources en eau est relativement constante, les rejets industriels sont au contraire, caractérisés par leur très grande diversité.

Selon le type d'industrie on distingue diverses matières polluantes:

- Matière organiques et graisses,
- Hydrocarbures (industrie pétrolières, transports),
- Métaux (traitement de surface, métallurgie),
- Acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques...),
- Matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs [3]).

I.3. Types de pollutions**I.3.1. Pollution de sol**

Beaucoup de substances qui parviennent dans le sol peuvent être dangereuses pour les microorganismes, les plantes, les animaux et aussi les êtres humains.

Une telle pollution du sol peut agir de deux façons: d'une part les substances elles-mêmes peuvent être directement nuisibles pour les plantes, et dans certains cas aussi directement nuisible pour les animaux et les être humains; d'autre part, ces composés peuvent être enlevés du sol par lessivage et parvenir dans la nappe phréatique ainsi que dans les eaux de surfaces, donc de telles pollutions du sol influencent tôt ou tard la qualité de l'eau potable.

Le comportement des polluants dans le sol est déterminé par leurs propriétés telles que leur dégradabilité chimique ou biologique, leur volatilité ou leur facilité à être adsorbés. Les polluants peuvent se répartir sur les parties solides du sol ou dans l'eau qu'il contient, être conduits vers les plantes en même temps que leurs substances nutritives ou en tant que nourriture et/ou être amenés par lessivage jusque dans la nappe phréatique. La dégradation des composés organiques naturels et synthétiques dans le sol a lieu avant tout par voie microbiologique et chimique, évidemment plus rarement par voie photochimique.

Les pollutions du sol peuvent apparaître de différentes manières. Une grande partie des composés, qui ont de l'influence sur les sols et sur les organismes qu'ils contiennent, provient directement de l'air (par dépositions sèches) ou arrivent avec les précipitations (dépositions humides): l'apport de composés acides se fait de cette manière là, ce qui peut conduire à une acidification des sols.

Les polluants peuvent aussi être introduits lorsqu'il y a des inondations et lorsqu'on alimente les champs avec des eaux polluées ou avec des eaux de rejets communales.

Une pollution importante pour les sols est celle qui associée aux polluants provenant des déchets. Également des substances organiques provenant de l'agriculture telles que les engrais ou le purin et de l'exploitation forestière comme les feuillages et les écorces, eux-mêmes pollués ou introduits en excès, peuvent polluer le sol. De même les eaux qui s'écoulent à partir des décharges sauvages anciennes, constituent un danger pour le sol et la nappe phréatique.

Les contaminations des sols peuvent être diffuses ou ponctuelle. Dans les contaminations diffuses du sol, il y a un ou plusieurs composés dangereux, dont les concentrations varient peu ; dans la plupart des cas, les surfaces concernées sont très étendues. En général, les contaminations sont diffuses lorsque les polluants sont émis:

-à partir de sources non stationnaires (par exemple les automobiles).

-à partir de sources très étendues (par exemple les dépôts de produits en agriculture, les dépôts de sédiment lors d'inondation).

-à partir d'un grand nombre de sources (par exemple les émissions provenant de véhicules, de foyers domestiques...).

Dans les contaminations ponctuelles du sol, il s'agit le plus souvent de grandes quantités de polluants dans un domaine délimité par des clôtures, des terrils, des bâtiments, des sites contaminés [4].

I.3.2. La pollution de l'air

Les polluants dans l'air que nous respirons peuvent mettre en danger la santé humaine et dégrader les écosystèmes, influencer aussi le climat, provoquer des nuisances diverses (perturbations des productions agricoles, odeurs gênantes).

L'origine des polluants dans l'air extérieur proviennent pour des activités humaines : les transports, les bâtiments (chauffage au bois, au fioul) ; l'agriculture par l'utilisation d'engrais azotés, de pesticides et les émissions gazeuses d'origine animale, brûlage à l'air libre des déchets et peuvent aussi avoir une origine naturelle, ils sont émis par les éruptions volcaniques qui envoient dans l'atmosphère d'énormes quantités de gaz (SO_2) et des particules [5].

I.3.3. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerce, etc. quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne les eaux surchargées par des

produits issus des engrais et pesticides, ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage [6]

I.4. Type de polluants

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être organique, minéraux ou métalliques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluants dans l'eau: il peut être soit insoluble dans l'effluent (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des systèmes hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans certaines conditions, des polluants peuvent se rassembler sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH, présence de tensio-actifs). La présence de différents polluants impliquent donc de mettre en œuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluents (nature, concentration)

Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer:

- Une pollution biodégradable (matière organique), qui dans certains cas, peut poser des problèmes. Par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elle-même, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau.
- Une pollution toxique (à des degrés variables) qui proviennent des activités humaines.
- Des pollutions azotées et phosphorées.
- Des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires [7].

I.4.1. Les polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présent à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion des métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, nickel, cobalt etc. les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [8].

I.4.2. Les polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ses substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Les polluants organiques ayant une forte solubilité dans l'eau sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles: le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier.

Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme à travers la chaîne alimentaire.

Les polluants organiques sont des composés définis par les propriétés suivantes:

- Toxicité: ils présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement.
- Persistance dans l'environnement: ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles.
- Bioaccumulation: Les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leurs concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire. En plus de leurs propriétés [9].

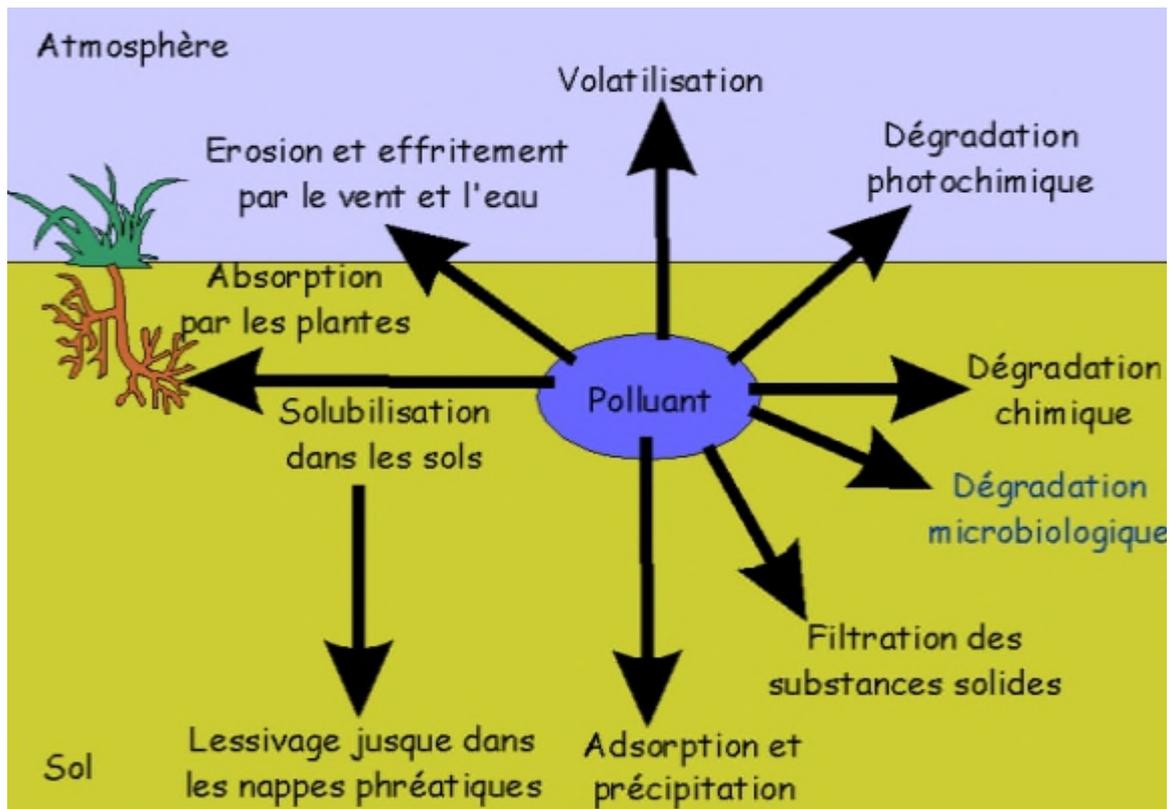


Figure 1: la pollution organique

I.5. Phénol et ses dérivés

I.5.1. Définition

Le phénol, est un solide incolore à température ambiante qui sert à la fabrication de nombreux produits de l'industrie chimiques (pharmacie, agrochimie, explosifs...)

Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire dans l'industrie des matières plastiques et pour la fabrication de produits phénoliques comme les alkyphénols; les chlorophénols et nitrophénols. C'est un produit soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques usuels.

Le phénol provient dans les eaux souterraines à partir d'écoulement, des décharges publics et dans les eaux de surface à partir des unités industrielles. D'une façon générale le phénol est plus acide que les alcools.

I.5.2. Propriétés de phénol

➤ Les propriétés physico-chimiques:

Le phénol est un solide incolore cristallisé sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes, sa formule chimique est la suivante : C_6H_6O . Le phénol est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Il est soluble dans l'eau, sa solubilité est limitée entre 80-100 g/l à 25°C. Il est aussi très soluble dans plusieurs solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol.

➤ Propriétés acido-basique

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que celle des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9.9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton H^+ du groupement hydroxyle(-OH), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate

comme le présente la figure suivante . L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène s'interfère avec les électrons délocalisés sur le noyau benzénique[10].

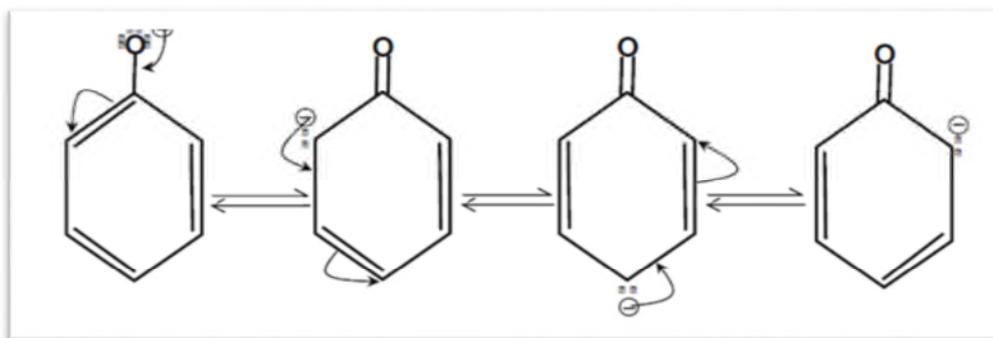


Figure 2: La forme mésomère du phénol

➤ Propriétés oxydantes

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous O_2 . Elle conduit à la formation de radicaux phénoxy qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, c'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air. Parfois, le phénol attaque certains métaux

contenus en solution comme le plomb, le zinc, l'aluminium et aussi certains plastiques comme le polyéthylène.

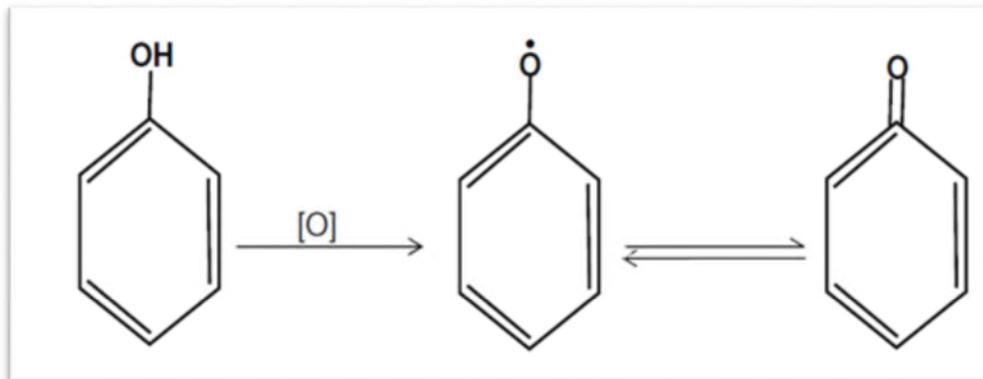


Figure 3: oxydation du phénol.

I.6. Traitement d'élimination de phénol

Face à des contraintes réglementaires de plus en plus sévères, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée. Les effluents doivent être alors soumis à des traitements spécifiques pour satisfaire aux normes de rejet.

Face à ce problème, les industries sont obligés de dépolluer leurs effluents en utilisant de techniques efficaces mais avant tout économiquement avantageuses.

Néanmoins, la pleine compétition internationale entre des installations industrielles. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination du phénol, celles qui ont pour objectif la récupération du phénol dissous, alors que d'autre visent la destruction du phénol.

L'extraction liquide-liquide est parmi les méthodes les plus utilisées pour la dépollution des eaux car elle consomme peu d'énergie et peut remplacer les technique classique comme la distillation et cristallisation d'où l'intérêt d'utiliser cette technique [11].

CHAPITRE II

LA PRESENTATION DE LA

TECHNIQUE D'EXTRACTION

LIQUIDE-LIQUIDE

II. Généralités sur l'extraction liquide –liquide

II.1. Introduction

L'extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base des propriétés chimiques ou physiques.

II.2. Les différentes techniques d'extraction

➤ Séparation par extraction

L'extraction est un procédé qui permet d'obtenir une espèce chimique à partir d'une substance naturelle. Cette technique utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques et/ou physiques. Le solvant d'extraction n'est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire possède plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. On distingue plusieurs techniques d'extraction, les plus utilisées sont:

➤ Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un constituant ou piégé dans le solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [12].

➤ l'extraction liquide –liquide

Au cours des dernières décennies l'extraction liquide- liquide ou extraction par solvant s'est avérée l'un des procédés physico- chimiques ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autre technique de séparation [13].

Les premières industries qui ont développé cette technique, Ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50.

Chapitre II La présentation de la technique d'extraction liquide-liquide

Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser, dans les années 60, l'extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer des polluants organiques, continue dans les solutions aqueuses [14].

L'avantage de l'extraction liquide-liquide réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés.

D'une manière générale, l'extraction liquide-liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscible [13]. Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant, à l'aide d'un autre solvant, appelé solvant d'extraction, dans lequel elle est plus soluble, L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

L'extraction liquide-liquide est succession de plusieurs étapes:

- La première étape est mise en contact des deux phases pour augmenter la surface d'échange, la phase à extraire et la phase d'extraction sans mélangées.

En réalité, quelques développements majeurs ont été menés aux besoins de la prévention contre la pollution et comprend l'utilisation d'une grande variété d'agents extractants organiques.

- La seconde étape consiste à obtenir l'équilibre du système (saturation de la phase d'extraction) qui est régi par les lois de la diffusion et de la solubilité (coefficient de partage).

La dernière étape est la séparation des phases (décantation).

II.3. Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de cette technique est relativement simple, les modalités de mise en œuvre sont choisies en fonction d'un grand nombre de paramètres, pH, divers solvants et température.

Chapitre II La présentation de la technique d'extraction liquide-liquide

De fait que l'eau ne s'évapore pas facilement, l'espèce chimique est difficilement récupérable si elle est en solution dans l'eau. Dans ce cas, il faut utiliser un solvant organique dans lequel la substance est très soluble (beaucoup plus que dans l'eau). Celle-ci va passer de l'eau au solvant organique. Il faut que l'eau et le solvant organique ne soient pas miscibles.

L'extraction liquide-liquide est l'une des opérations les plus pratiquées dans un laboratoire de chimie organique. Elle consiste à transférer un composé d'une phase aqueuse à une phase organique ou inversement, en utilisant pour cela deux solvants (l'un aqueux et l'autre organique, non miscibles, mis en contact intime).

En pratique, cette extraction est une étape de préparation d'échantillon très utilisée présentant de multiples inconvénients lorsqu'elle est pratiquée avec une ampoule à décanter : multiplication des étapes d'extraction pour obtenir un rendement optimum.

Utilisation d'importants volumes de solvants organiques dans les coûts de recyclage deviennent de plus en plus chers.

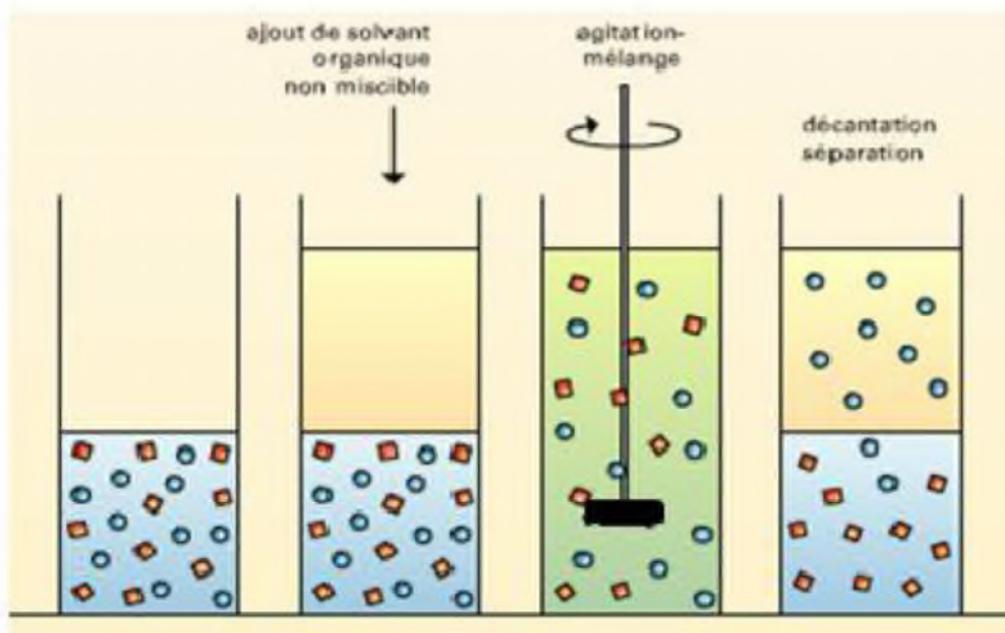


Figure 4: Présentation de l'extraction liquide-liquide

II.4.Processus de l'extraction

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime de solvant avec la solution à traiter dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs).

La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique. Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

La vitesse d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande.

L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou la décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération [15].

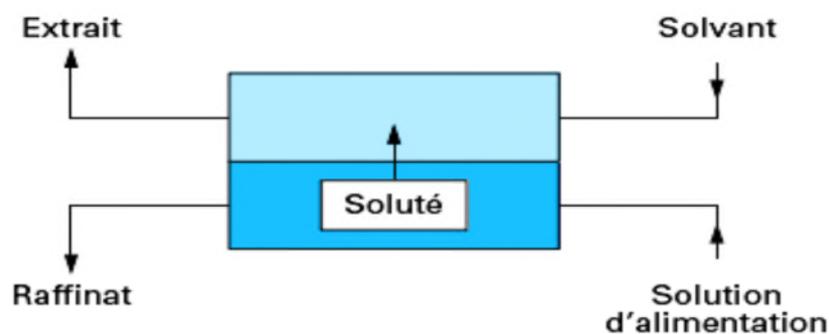


Figure 5: Processus de l'extraction

II.5. Coefficient de partage (ou distribution)

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté entre deux phases (aqueuse et organique). Le coefficient de distribution (ou partage) se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre ces deux phases.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration de soluté, température, pH et composition de solvant.

Ce coefficient est donné par l'expression mathématique suivante:

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

Où C_{org} est la concentration totale de l'espèce dans la phase organique et C_{aq} est la concentration totale du soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en œuvre est relativement complexe. Parmi les contraintes, il faut choisir les solvants qui donnent les meilleures performances en matière d'extraction. Le choix du solvant est primordial et souvent délicat.

Il devra assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés favorables du point de vue de la cinétique du transfert de matière de la sécurité d'emploi et de l'économie. Une grande sélectivité est souvent souhaitable [15].

II.5.1. Paramètres influençant sur la constante de partage

Le coefficient de partage K est une constante thermodynamique qui dépend:

- De la nature de la substance à extraire
- Du système de solvant à utilisé

Un solvant dissout les solvants polaires et dissociant tels que l'eau dissolvent les composés ioniques et/ ou polaires hydrophiles.

Les molécules apolaires présentent souvent un $K > 10$ entre un solvant hydrophobe et l'eau, les solvants apolaires et peu dissociant dissolvent les molécules et les composés hydrophobe (solvant chloré ou hydrocarbure).

Le solvant intervient aussi par son caractère protique ou aprotique. Les solvants protiques tels que l'eau, phénol non substitués influent sur l'extraction à cause de l'existence d'un hydrogène labile.

D'autre part, la nature de soluté intervient aussi dans le phénomène de partage, en effet la structure d'une molécule organique joue un rôle important sur son coefficient de partage.

II.6. Rendement

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

Le rendement d'une extraction (r %) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique.

$$r = \left[\frac{C_{org}}{C_{0ph/eau}} \right] \times 100.$$

II.7. notion de miscibilité et de solubilité

II-7-1-Miscibilité à l'eau

Un solvant est dit non-miscible à l'eau lorsque, quand il est ajouté celui-ci, il se crée deux phases distinctes.

Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant, c'est-à-dire beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général) [16].

acétone
acétonitrile
benzène
alcool de butyle
tétrachlorure de carbone
chloroforme
cyclohexane
dichloroéthane
dichlorométhane
diméthylformamide (DMF)
diméthylsulfoxyde (DMSO)
dioxane
éthanol
acetate d'éthyle
ether d'éthyle
heptane
hexane
isooctane
isopropanol
méthanol
méthyl-*n*-butyl ether
méthyl éthyl cétone
pentane
tetrahydrofurane
toluène
eau
xylène

■ non miscible

Tableau 1: Tableau de miscibilité des solvants.

II-8-Solvants organiques

II-8-1-Définition

Un solvant est une substance qui a le pouvoir de former avec d'autre substance une solution homogène. Les solvants sont ainsi utilisés pour extraire, dissoudre (dégraissage) et suspendre (peintures) des substances généralement insolubles dans l'eau ou pour modifier les propriétés physiques d'un matériau (diluant).

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autre substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. C'est un liquide qui permet, après ajouts des réactifs, d'obtenir une phase liquide homogène. Le terme solvant organique se réfère aux solvants qui sont des composés organiques qui contiennent des atomes de carbone.

D'après Cohr, un solvant organique est un composé chimique ou un mélange qui est liquide est entre 0°C et 200°C approximativement, qui est volatil et relativement inerte chimiquement. Les solvants peuvent aussi être utilisés pour extraire les composés solubles d'un mélange, l'eau est le solvant le plus courant. Pour les solutions liquides, si l'une des

espèces est très largement majoritaire; on l'appelle le solvant. Donc, le solvant est le liquide le plus abondant, le soluté le moins abondant [17].

II-8-2- Classification des solvants selon leur composition

a) Les solvants inorganiques

Ce sont des solvants des solvants qui ne contiennent pas de carbone. L'eau, les solutions aqueuses contenant des additives (tensioactifs, solution tampon...) et l'acide sulfurique concentré sont les solvants inorganiques les plus connus.

b) Les solvants organiques

Ce sont des solvants contenant du carbone. Ils sont classés en trois familles :

- **Les solvants hydrocarbure**

- Les hydrocarbures aliphatiques: alcanes, alcènes

- Les hydrocarbures aromatiques: benzène

- **Les solvants oxygénés**

- alcools, les cétones, les acides.

- **Les solvants halogénés**

Les hydrocarbures halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés):

Dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorométhane [18].

II-8-3-Propriétés physico-chimiques des solvants

Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique. Certains solvants organiques se dissolvent dans l'eau. D'autre ne se mélangent pas, mais plutôt qu'ils forment une couche séparée avec une limite visible entre eux. Habituellement, certains solvants ont une température de fusion faible et s'évaporent facilement à basse température tandis que d'autre s'évaporent plus lentement à des températures élevées.

La plupart des solvants organique ont une densité inférieure à celle de l'eau, tandis que quelques-uns sont plus denses que l'eau A l'exception des solvants halogénés, la plupart des solvants sont plus légers que l'eau [19].

II-8-4-Le choix du solvant

Généralement, on emploie le solvant appelé aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions.

Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Le choix de solvant est une étape clé. Elle s'appuie sur les critères suivants :

- Coefficient de distribution: une valeur élevée du coefficient de distribution indique une affinité importante du solvant pour le soluté.
- Masse volumique et viscosité:
- Récupérabilité de solvant: une séparation propre et efficace de soluté à partir du solvant et recherche pour la récupération du solvant. Un solvant dont le point d'ébullition est très supérieur à celui de soluté conduit à des meilleurs résultats.
- La solubilité de solvant: la solubilité de solvant doit être faible.
- Tension interfaciale: une faible tension interfaciale favorise la dispersion des phases et augmente l'efficacité de contact.
- Disponibilité de coût: on doit s'assurer que le solvant qui convient est disponible dans le commerce.
- Toxicité et inflammabilité et la corrosivité: la toxicité et inflammabilité du solvant sont des considérations importantes, au plan de l'hygiène et de la sécurité du travail.
- Stabilité: la stabilité du solvant est à prendre en compte, surtout si celui-ci a tendance à se décomposer.
- Compatibilité; certains solvants peuvent contaminer les produits alimentaires ou pharmaceutiques et ne sont donc pas utilisables pour telles applications.
- La faible volatilité.
- Le point éclair élevé.

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés. Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [20].

II-9-Les facteurs influencent l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide- liquide est une opération fortement influencée par plusieurs paramètres. Parmi eux, la variation de pH, la concentration de la phase aqueuse et organique, le rapport volumique des deux phases et la température.

D'autres paramètres important influencent sur l'opération, tel que le temps d'agitation et le temps de décantation du mélange des deux phases et la vitesse d'agitation.

II-10-Avantages et désavantages de l'extraction liquide- liquide

II-10-1-Avantages de l'extraction liquide- liquide

- **Grande capacité**, de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple: séparation paraffiniques/aromatique dans l'industrie pétrolière.
- **Sélectivité**; en particulier quand d'autre procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie).
- **De produits thermosensibles**; peuvent être traités à température ambiante ou modérée.
- **Cas de produits lourds et très dilués:**

En particulier pour des solutions aqueuse; dans le procédé de séparation classique par distillation; l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination de phénol des effluve aqueux. [21]

II-10-2-Désavantages de l'extraction liquide- liquide

- nécessité de grands volumes de solvant.
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- Une technique difficile à automatiser. [21]

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

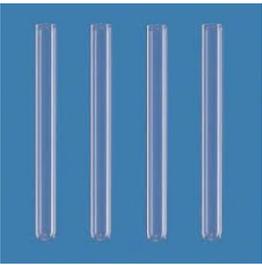
III.1. Matériels, produits et mode opératoire

III.1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les matériels et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisés le protocole des expériences de l'extraction liquide- liquide et les méthodes d'analyse utilisés.

III.1.2. Matériels utilisé

Matériels	
Bécher	
Eprouvette	
Fioles	

Tubes à essais	
Entonnoir	
pipettes	
Pro pipette	
La cuve	

Cellule	
Plaque chauffante	
ampoules à décanter	
thermomètre	
Erlenmeyer	

Tableau 2: Matériels utilisés

III.1.3.produits

- Phénol
- hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
- Dichlorométhane
- 1,2-Dichloroethane
- Octanol-1

1. Phénol

Est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline dans les conditions normales de température et de pression et d'une odeur caractéristique à la fois âcre et douçâtre de formule chimique C_6H_6O , les propriétés physico-chimiques de phénol sont présenter dans le tableau 3:

Paramètre physico chimiques	
Etat physique	Solide
Masse Molaire	94.11
Point d'ébullition	181.8°C
Densité	1.07 g/ml
Solubilité dans l'eau	80 g/l à 25°C
viscosité	3.44 mPa.s

Tableau 3: les propriétés physico-chimiques de phénol

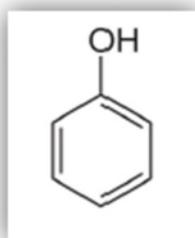


Figure 6: la formule chimique de phénol

2. hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

Est un solide de formule brute $C_6H_{11}F_6P$

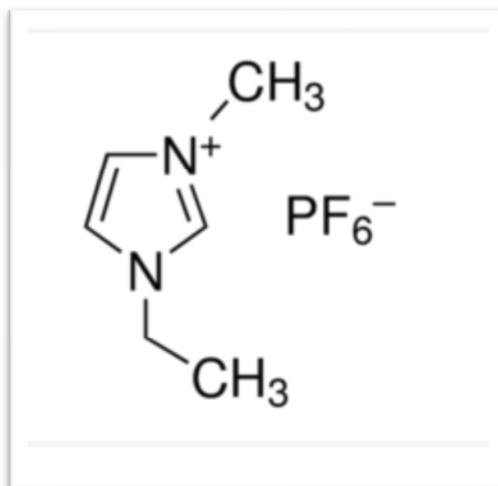


Figure 7: Formule de hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

Paramètre physico chimiques	
Etat physique	Solide
Masse Molaire	256,13
Point de fusion	61°C
Densité	1.304 g/ml
Solubilité dans l'eau	Légèrement soluble dans l'eau
viscosité	585 mPa.s

Tableau 4: les propriétés physico-chimique d' hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium.

3. Eau

L'eau est un corps chimique composé minéral des éléments d'oxygène et d'hydrogène, de formule chimique H₂O très stable.

L'eau quasiment pure se trouve naturellement dans les trois états physiques : liquide, solide sous forme de glace, gazeux (c'est la vapeur présente dans l'atmosphère), minéral reconnu polymorphe dans l'univers. C'est un puissant solvant.

L'eau est un composé amphotère, c'est-à-dire qu'elle peut être une base ou un acide. L'eau peut être protonée, c'est-à-dire capter un ion H⁺ (autrement dit un proton, d'où le terme protonée) et devenir un ion H₃O⁺. à l'inverse, elle peut être déprotonée, c'est-à-dire qu'une autre molécule d'eau peut capter un ion H⁺ et la transformer en ion OH⁻. Cependant, ces réactions se produisent très rapidement et sont minimes.



Paramètre physico chimiques	
Etat physique	Liquide
Masse Molaire	18 g/mol
Point d'ébullition	100°C à 25 bar
Densité	998 ,30 kg/m ³ à 20°C.
conductivité	1,5 µs à 20°C
viscosité	1,002 ×10 ⁻³ Pa-s à 20°C.

Tableau 5: les propriétés physico-chimiques d'eau.

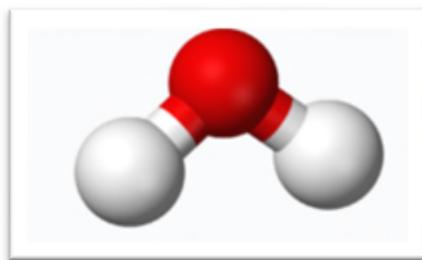


Figure 8: Structure de l'eau

4. Dichlorométhane ou Chlorure de méthylène

Est un liquide incolore, de formule chimique CH_2Cl_2 ; c'est un solvant très volatile, il est peu soluble dans l'eau. les propriétés physico-chimiques de DCM sont présentées dans le tableau 6:

Paramètre physico chimiques	
Etat physique	Liquide
Masse Molaire	84.93
Point d'ébullition	39.8-40°C
Densité	1,322-1.326 g/ml à 20°C
Solubilité dans l'eau	13 g/l à 20°C
Viscosité	0.43 mPa.s à 20°C

Tableau 6 : les propriétés physico-chimiques de Dichlorométhane

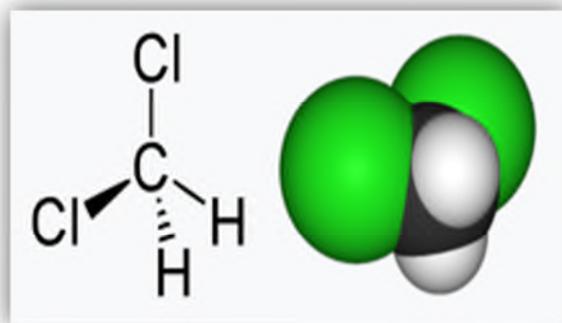


Figure 9: Structure de Dichlorométhane

5. 1,2-Dichloroethane

Le 1,2-Dichloroethane (1,2 -DCE), aussi connu sous son ancien nom, le dichlorure d'éthylène, est un composé chimique qui a pour formule $C_2H_2Cl_2$. C'est un liquide incolore huileux qui possède une odeur proche du chloroforme. C'est un précurseur du chlorure de vinyle. C'est un hydrocarbure chloré. On l'obtient par l'action de chlore sur l'éthylène.

Les propriétés physico-chimiques de 1,2-DCE sont présentées dans le tableau 7:

Paramètre physico chimiques	
Etat physique	Liquide
Masse Molaire	98.959 g/mol
Point d'ébullition	83,5°C
Densité	1.254 g/ml
Solubilité dans l'eau	8,7 g/l
Viscosité	0,84 mPa.s à 20°C

Tableau 7: les propriétés physico-chimiques de 1,2-Dichloroethane

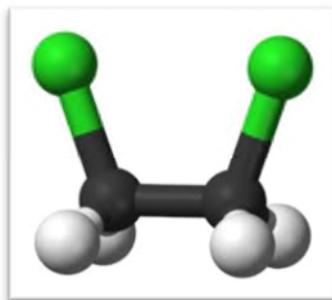


Figure 10: Structure de 1,2-Dichloroethane

6. Octanol-1

L'Octanol-1 est un alcool linéaire de formule brute $C_8H_{18}O$, c'est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines suivants: parfumerie, cosmétique, anti-écume il est produit à partir de l'éthanol...

Les propriétés physico-chimiques de l'Octanol-1 sont présentées dans le tableau 8:

Paramètre physico chimiques	
Etat physique	Liquide
Masse Molaire	130,23 g/mol
Point d'ébullition	195°C
Densité	0,824 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	0,46g/l
Viscosité	7,36 mPa.s à 25°C

Tableau 8: les propriétés physico-chimiques de l'Octanol-1

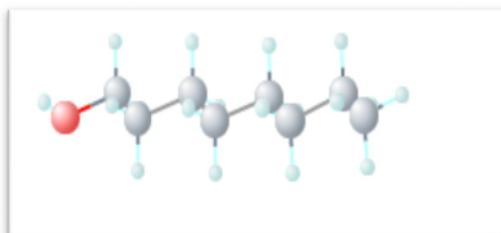


Figure 11: Structure de L'Octanol-1

7. Les liquides ioniques:

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlés. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser.

Ils offrent une forte solvataion car c'est un milieu non coordonnant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ses propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte.

Propriétés des liquides ioniques:

- Non volatil.
- Non inflammable (plus facile à manipuler et à stocker).
- Stabilité à haute température (jusqu'à 200°C /392°F ou 400°C/752°F selon les produits).
- Très bons conducteurs.
- Hydrophobe ou hydrophile.
- Large gamme électrochimique.
- Très stable avec de l'eau et de l'oxygène.

III.1.4. Appareillages et méthodes Analytiques

1. Décantation

La décantation est une opération de séparation, sous l'action de la gravitation, de deux phases non miscible de densité différentes.

Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, il suffit de laisser reposer le mélange pour le liquide le plus dense se dépose au-dessous de moins dense. Au laboratoire ce procédé est couramment employé lors des extractions liquide- liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. Le matériel utilisé est une ampoule à décanter permettant de séparer les deux liquides, diverses formes d'ampoules sont représentées dans la figure 12 suivante :



Figure 12: les diverses formes d'ampoule

2. Balance

Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique (voir la figure 13)



Figure 13: la balance

3. PH- mètre

Un PH-mètre est un appareil, souvent électronique, permettant la mesure du pH d'une solution, (voir la figure 14).



Figure 14: le pH-mètre

4. Thermostat

Dispositif destiné à maintenir constante la température dans une enceinte en agissant sur le moyen de chauffage lorsque la température tend à varier, (voir la figure 15).



Figure 15: Thermostat

5. Spectrophotométrie

La concentration du phénol dans la phase aqueuse est déterminée par la méthode Spectrophotométrie. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil de type (Shimadzu UV 1605) piloté par ordinateur. La longueur d'onde est obtenue directement par balayage automatique (270nm).

Spectrophotomètre optique à double faisceau

Le spectrophotomètre à double faisceau est destiné au tracé des spectres d'absorption UV-visible. A partir du rayonnement émis par la source, on obtient un faisceau monochromatique de longueur d'onde variable, au moyen d'un monochromateur prisme ou réseau, puis ce faisceau est envoyé vers récepteur qui l'envoie alternativement vers la cuve de référence puis vers la cuve contenant l'échantillon.

Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau d'intensité I_0 de référence et le faisceau d'intensité I_1 transmis par l'échantillon.



Figure 16: Spectrophotomètre

III.1.5. Loi de Beer-Lambert

Les spectres dans l'UV-Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde de rayonnement ou parfois de nombre d'onde. La transmittance, notée T, est donnée par:

$$T = I/I_0$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise. L'absorbance est définie par:

$$A = -\log T$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \times c \times l$$

Avec:

A: Absorbance.

c : Concentration de l'analyte (mol/l).

l: épaisseur de la cuve à échantillon (cm).

ϵ : Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction (l/mol.cm).

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

D'après la loi de Beer-Lambert, est indépendante de la concentration. Dans le cas des solutions, il dépend du corps dissous, de la longueur d'onde, de la température et il est indépendant du solvant peut varier considérablement, les plus hautes valeurs connues une analyse sont voisines de 10^5 . Il est important de noter qu'il est une fonction de la longueur et donc que la loi de Beer-Lambert est seulement valable en lumière monochromatique.

III.1.6. Préparation des solutions

➤ Solution aqueuse

$T = 20^\circ\text{C}$ et $C = [10^{-5} - 10^{-3}] \leq 10^{-2}$ pour vérifier la loi de Beer-Lambert.

$$C = \frac{80 \times 10^{-3}}{94,11} = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \leq 10^{-2}$$

$C=80 \times 10^{-3}$ c'est la concentration du phénol en g/l.

$M=94,11$ g/mol masse molaire du phénol.

80 mg \longrightarrow 1000 ml

$m=?$ \longrightarrow 200 ml

$$m = \frac{80 * 200}{1000} = 0,016 \text{ g}$$

➤ **Solution organique**

80 mg \longrightarrow 1000 ml

$m=?$ \longrightarrow 20 ml

$m=0,0016$ g.

III.1.7.Mode opératoire

Dans un bécher, on met une quantité de phénol, puis on ajoute un volume de l'eau bi distillé, après un temps d'agitation à température stable (à l'aide d'un thermostat), on prélève un volume de cette solution avec un même volume de solvant organique, après agitation on laisse le mélange décanter dans une ampoule à décanter, puis on sépare les deux phases et on fait passer la phase organique dans le spectrophotomètre pour obtenir les absorbances qui permet de calculer les concentrations de phénol qui est passer de l'eau vers le solvant à partir des courbes d'étalonnages.

III.2. Résultats expérimentaux et discussion

III.2.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences réalisées:

- courbe d'étalonnage présentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration.
- Etude de l'effet de solvant.
- Etude de l'effet de la température.
- Etude de l'effet de pH.
- Etude de l'effet de liquide ionique hexafluorophosphate de 1-éthyl-3méthylimidazolium

On propose dans cette étude de déterminer les conditions d'extraction du phénol par les solvants organiques (Dichlorométhane, 1,2-Dichloroéthane et l'Octanol-1) d'un milieu aqueux.

III.2.2. Les courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnages ont été établies à partir des concentrations et de la mesure d'absorbance à des longueurs d'ondes 271nm pour DCM et 1,2- DCE et 273nm pour l'Octanol-1, données dans des tableaux (9, 10, 11) et représentées sur les figure (17, 18, 19).

Tableau 9: les valeurs de l'absorbance et de la concentration du phénol obtenues avec Dichlorométhane

A	0,299	0,587	0,884	1,244	1,481	1,833	2,357
C(mg/l)	10	20	30	40	50	60	80

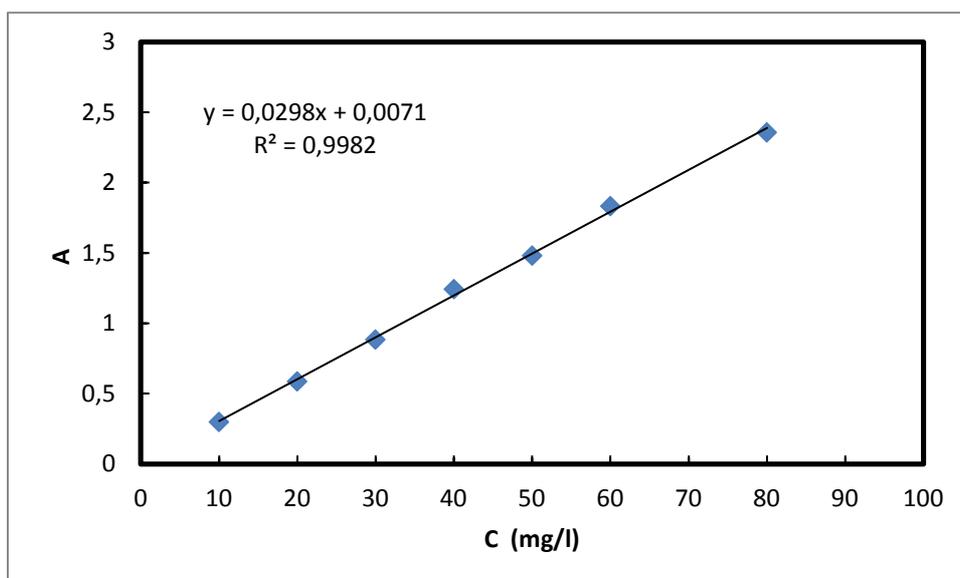


Figure 17: courbe d'étalonnage de Dichlorométhane

Tableau 10: les valeurs de l'absorbance et de la concentration du phénol obtenues avec 1,2-Dichloroethane

A	0,17	0,348	0,567	0,815	0,979	1,170	1,541
C(mg/l)	10	20	30	40	50	60	80

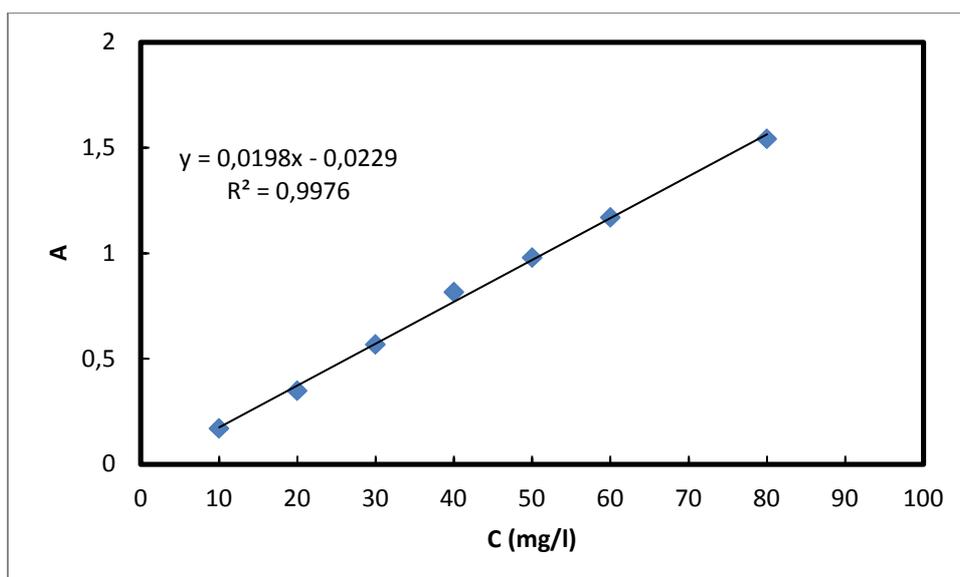


Figure 18: courbe d'étalonnage de 1,2-Dichloroethane

Tableau 11: les valeurs de l'absorbance et de la concentration du phénol obtenues avec l'Octanol-1

A	0,23	0,359	0,497	0,696	0,823	1,36
C(mg/l)	10	20	30	40	50	80

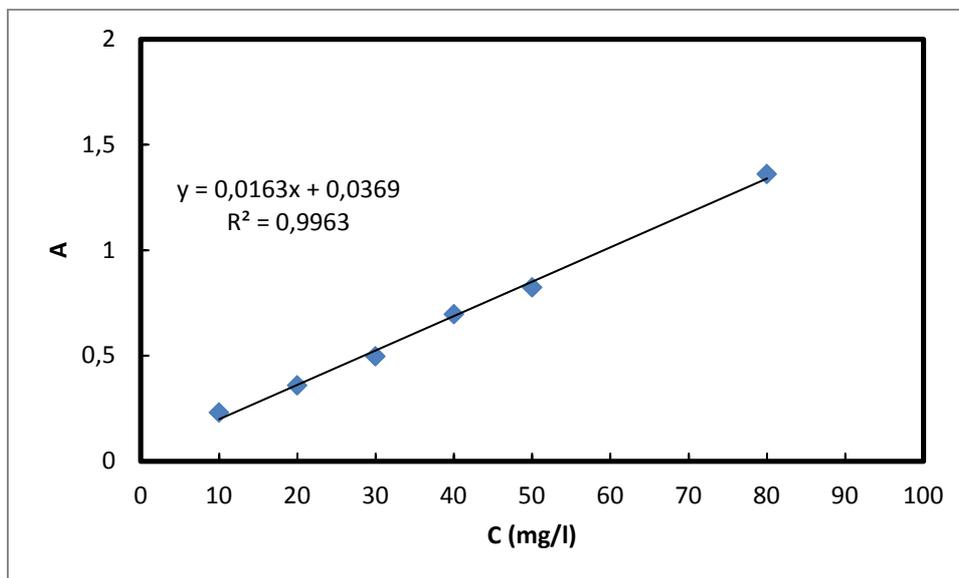


Figure 19: courbe d'étalonnage de l'Octanol-1

III.2.3. Effet de solvant

L'effet de solvant sur l'extraction du phénol est étudié en utilisant: Dichlorométhane, 1,2- Dichloroethane et Octanol-1.

Les valeurs de K et r(%) obtenues avec les différents solvants à T= 20°C et à pH=6 sont regroupées dans le tableau 12 et représentées sur les Figures (20, 21) suivantes:

Tableau 12: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r des solvants à T=20°C

S	$C_{ph/eau}^0$	$C_{ph/SO}$	$C_{ph/eau}^R$	K	r (%)
DCM	65	38,83	26,17	1,48	59,7
DCE	65	54,16	10,84	5,00	83,3
OCT	65	57,56	7,44	7,74	88,5

$C_{ph/ eau}^0$: Concentration initial du phénol dans l'eau

$C_{ph/ eau}^R$: Concentration du phénol résiduelle dans l'eau

$C_{ph/ SO}$: Concentration du phénol dans la phase organique.

K: coefficient de partage

r: rendement (%)

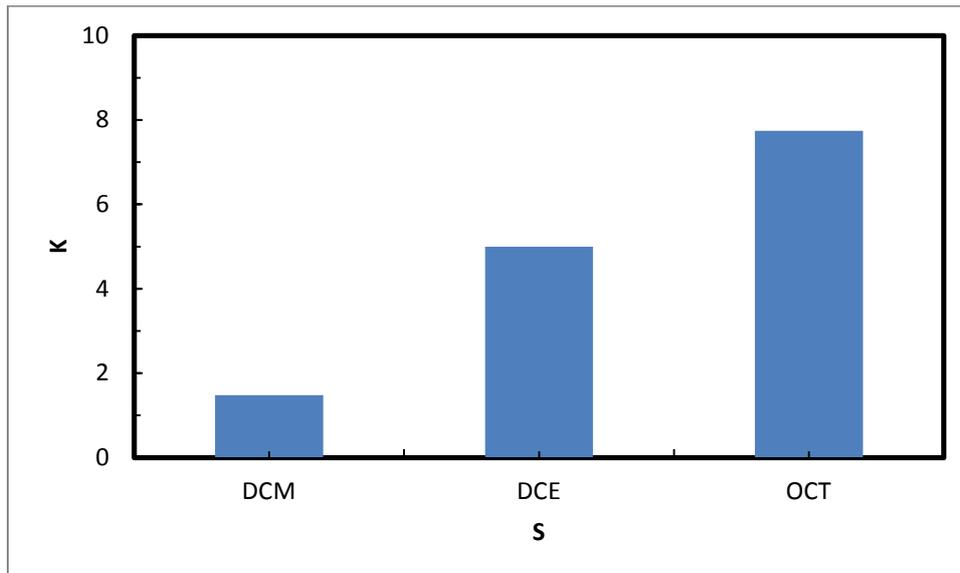


Figure 20: K en fonction de solvant à T=20°C

D'après les résultats représentés sur la figure 20, on observe que la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un K égal à 7,74 par l'Octanol-1.

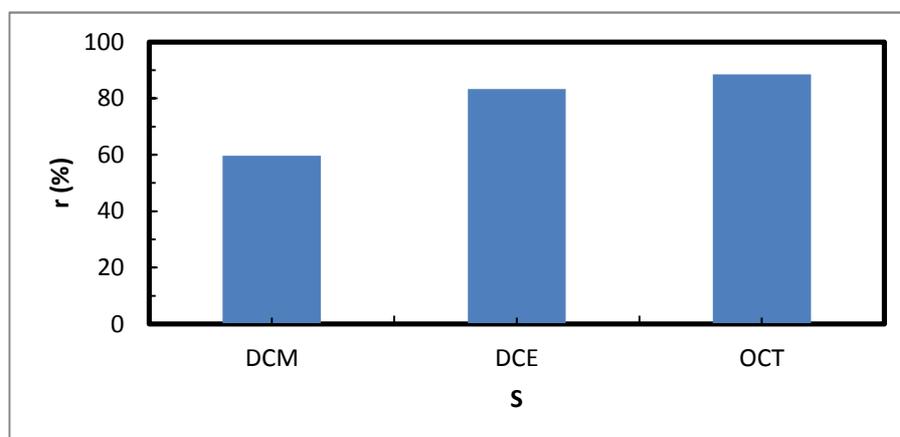


Figure 21: rendement en fonction de solvant à T=20°C

D'après les résultats représentés sur la figure 21, on observe que la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un rendement égal à 88,5% par l'Octanol-1.

Remarque

Les meilleurs valeurs de $K(15,75)$ et $r(94\%)$ à $T=25^{\circ}\text{C}$, ce qui montre que le meilleur solvant est l'Octanol-1.

III.2.4. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de phénol par les solvants organique (DCM, 1,2-DCE, OCT) est étudié aux températures 20, 25°C , et les autres paramètres sont constants:

- Le temps d'agitation (t_{ag}) a été fixé à 20 mn.
- La vitesse d'agitation (V_{ag}) a été de 500 t / mn.
- pH.

Les valeurs de K et $r(\%)$ obtenues avec les différents solvants sont regroupées dans le Tableaux (13, 14,15) suivants:

Tableau 13: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec le Dichlorométhane

T ($^{\circ}\text{C}$)	$C_{ph/eau}^0$	$C_{ph/DCM}$	$C_{ph/eau}^R$	K	$r(\%)$
20	65	38,83	26,17	1,48	59,7
25	65	36,83	28,17	1,31	56,7

D'après les résultats représentés dans le tableau 13, on observe que la température n'a pas une grande influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par le DCM, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un K égal à 1,48 et un r égal à 59,7 à $T=20^{\circ}\text{C}$.

Tableau 14: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec le 1,2-Dichloroethane

T ($^{\circ}\text{C}$)	$C_{ph/eau}^0$	$C_{ph/1,2DCE}$	$C_{ph/eau}^R$	K	$r(\%)$
20	65	54,16	10,84	5	83,3
25	65	57,68	7,32	7,88	88,7

D'après les résultats représentés dans le tableau 14, on observe que la température a une légère influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par 1,2- DCE, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un K égal à 7,88 et un r égal à 88,7% à T=25°C.

Tableau 15: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec l'Octanol-1

T (°C)	$C_{\text{ph/eau}}^0$	$C_{\text{ph/OCT}}$	$C_{\text{ph/eau}}^R$	K	r (%)
20	65	57,56	7,44	7,74	88,5
25	65	61,12	3,88	15,75	94,0

D'après les résultats représentés dans le tableau 15, on observe que la température a une grande influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par OCT, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un K égal à 15,75 pour un r égal à 94% à T=25°C.

Remarque

On remarque que K et r de l'Octanol et 1,2-Dichloroethane augmentent avec l'augmentation de la température, par contre K et r de Dichlorométhane diminue qui due à la pression de saturation de DCM (47,4 kPa) > 1,2- DCE (8,7 kPa) > OCT (3,2 kPa), et la température de vaporisation DCM (39,6°C) > 1,2- DCE (83,5 °C) > OCT (194 °C).

Nous constatons que l'effet de la température sur l'extraction liquide- liquide du phénol a suit l'ordre suivant:

L'Octanol > 1,2- Dichloroethane > Dichlorométhane.

Pour un T=25°C l'extraction est meilleurs est atteint un K(15,75) et r (94%).

Donc l'Octanol-1 qui donne une bonne extraction à T=25°C.

III.2.5.Effet de pH

La variation du pH de la phase aqueuse a été réalisée en ajoutant des quantités adéquates d'acide chlorhydrique (pour abaisser le pH) ou d'hydroxyde de sodium (pour augmenter le pH) en eau bi distillé (à la solution aqueuse en phénol).

L'influence de PH a été examinée à pH: 4; 6; 8, et en gardant les autres paramètres fixés qui sont:

- Le temps d'agitation (t_{ag}) a été fixé à 20 mn.
- La vitesse d'agitation (V_{ag}) a été de 500 t / mn.
- La température a été fixée à 20°C pour avoir une bonne extraction.

Les valeurs de K et r(%) obtenues dans les différents solvants sont regroupées dans les tableaux (16, 17, 18) et représentés sur les Figures (22, 23, 24, 25, 26, .27) suivantes:

Tableau 16: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec le Dichlorométhane

pH	$C_{ph/eau}^0$	$C_{ph/DCM}$	$C_{ph/eau}^R$	K	r (%)
4	65	20,41	44,59	0,46	31,4
6	65	38,83	26,17	1,48	59,7
8	65	29,93	35,07	0,85	46,0

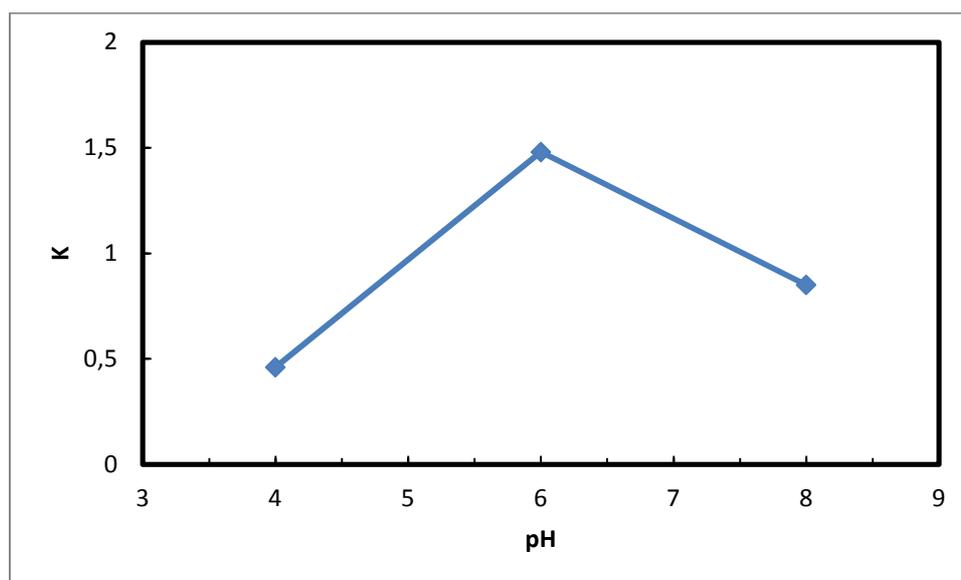


Figure 22: K en fonction de pH obtenu avec le Dichlorométhane

D'après les résultats représentés sur la figure 22, on observe que le pH a une influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par le DCM, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un K égal à 1,48 à pH=6.

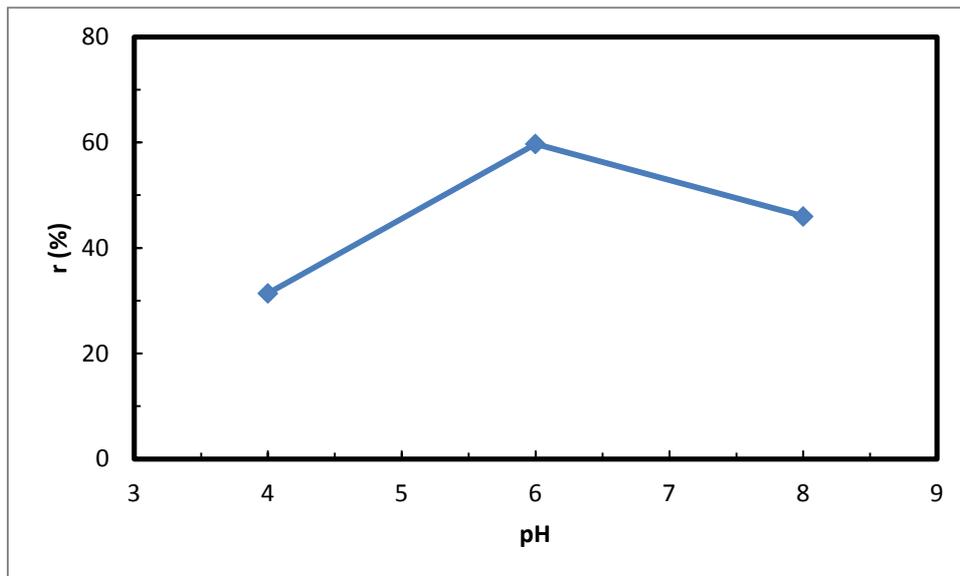


Figure 23: rendement en fonction de pH obtenu avec le Dichlorométhane

D'après les résultats représentés sur la figure 23, on observe que le pH a une influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par le DCM, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un r égal à 59,7% à pH=6.

Tableau 17: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec

1,2 -Dichloroethane

PH	$C_{\text{ph/eau}}^0$	$C_{\text{ph/1,2DCE}}$	$C_{\text{ph/eau}}^R$	K	r (%)
4	65	27,37	37,63	0,73	42,1
6	65	54,16	10,84	5	83,3
8	65	43,26	21,74	1,99	66,5

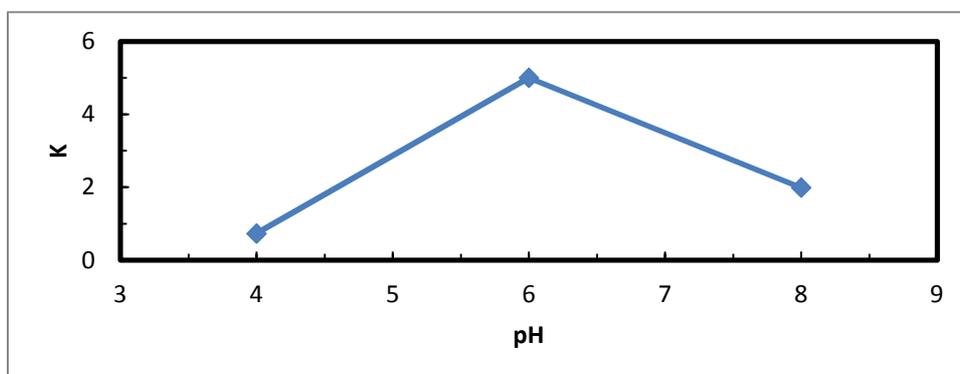


Figure 24: K en fonction de pH obtenu avec le 1,2Dichloroethane

D'après les résultats représentés sur la figure 24, on observe que le pH a une Influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par le 1,2- DCE, et la meilleure extraction du phénol est obtenu pour un K égal à 5 à pH=6.

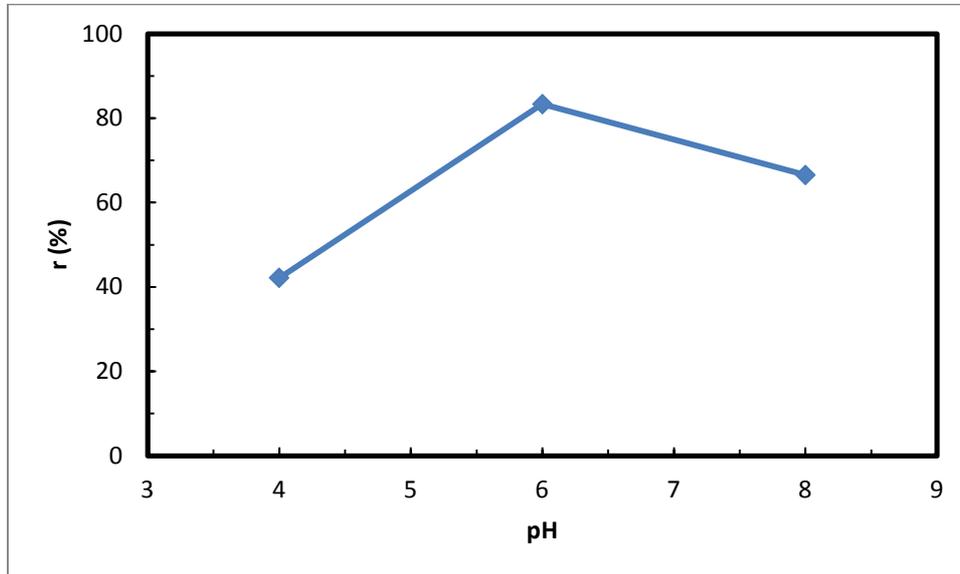


Figure 25: rendement en fonction de pH obtenu avec le 1,2- Dichloroéthane

D'après les résultats représentés sur la figure 25, on observe que le pH a une grande influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par le 1,2-DCE, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un r égal à 83,3% à pH=6.

Tableau 18: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec d'Octanol-1

pH	$C_{\text{ph/eau}}^0$	$C_{\text{ph/OCT}}$	$C_{\text{ph/eau}}^R$	K	r (%)
4	65	29,75	35,25	0,84	45,7
6	65	57,56	7,44	7,74	88,5
8	65	64,19	0,81	7,92	98,7

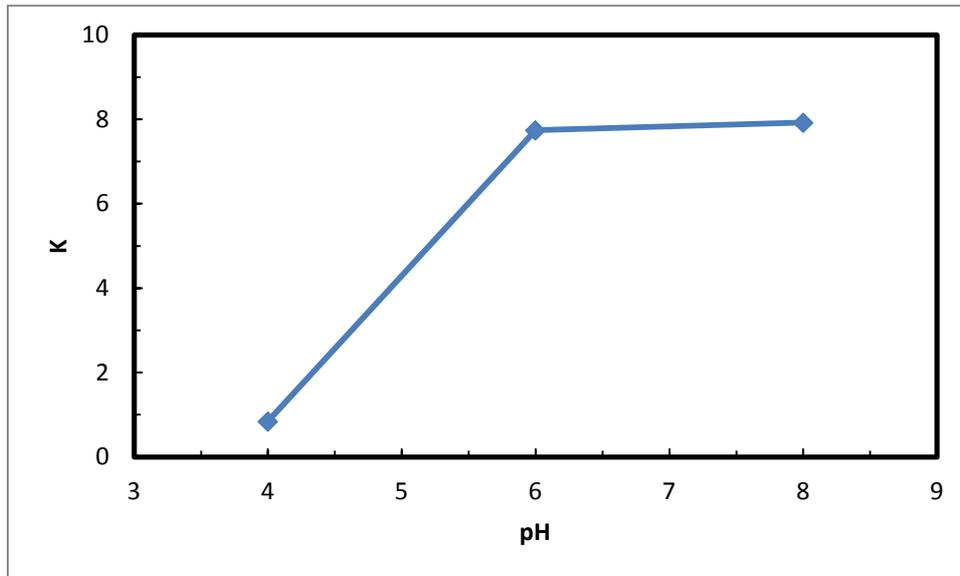


Figure26: K en fonction de pH obtenu avec l'Octanol-1

D'après les résultats représentés sur la figure 26, on observe que le pH a une influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par l'OCT, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un K égal à 7,92 à pH=8 (milieu basique).

Plus le pH est élevé, plus la dissociation des dimères (du phénol) est grande en phase aqueuse, plus la dimérisation est importante, plus la distribution dans la phase organique de l'extractant est grande.

Par ailleurs, l'Octanol est très peu soluble dans l'eau, il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Donc l'extraction optimale est dans le milieu basique.

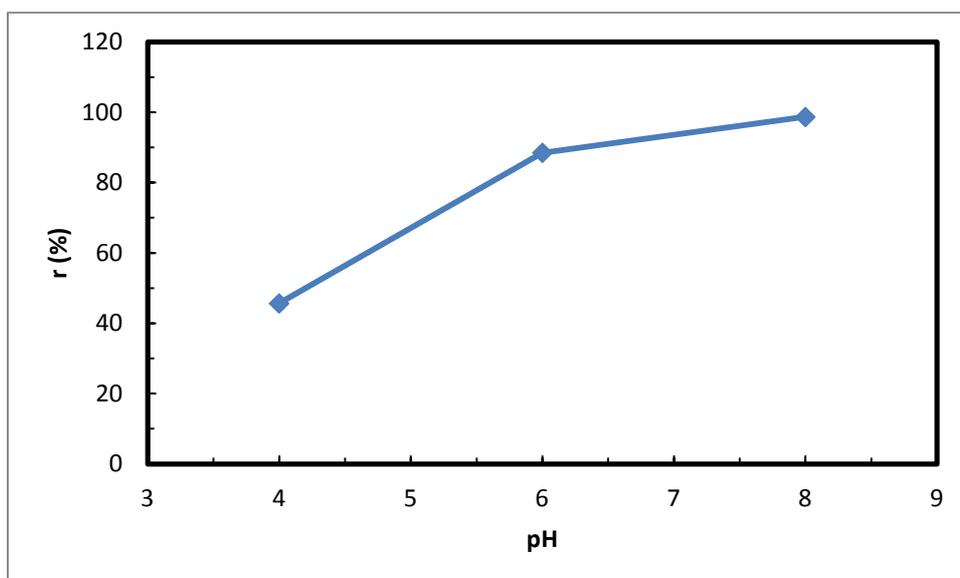


Figure 27: rendement en fonction de pH de l'Octanol-1

D'après les résultats représentés sur la figure 27, on observe que le pH a une grande influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol par l'Octanol, et la meilleure extraction du phénol est obtenue pour un r égal à 98,7% à $\text{pH}=8$.

Plus le pH est élevé, plus la dissociation est grande des dimères (du phénol) en phase aqueuse, plus la dimérisation est importante, plus la distribution dans la phase organique de l'extractant est grande.

Par ailleurs, l'Octanol-1 est très peu soluble dans l'eau, il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Donc l'extraction optimale est dans le milieu basique.

Remarque

Pour un $\text{pH}=8$ l'extraction est meilleurs est atteint un $K(7,92)$ et $r (98,7\%)$. Donc l'Octanol-1 qui donne une bonne extraction.

III.2.6. Dichlorométhane avec et sans liquide ionique

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres, et on ne faisant varier que La force ionique de la phase aqueuse par l'ajout de 6 mg de Hexafluorophosphate -1-éthyl-3-méthylimidazolium.

Les conditions optimales sont:

- Le temps d'agitation (t_{ag}) a été fixé à 20 mn.
- La vitesse d'agitation (V_{ag}) a été de 500 t / mn.
- pH=6
- Température a été à 20°C

Les valeurs de K et r(%) obtenues sont regroupées dans le Tableaux (19) et représentés sur les Figures (28, 29) suivantes:

Tableau 19: les valeurs de coefficient de partage K et le rendement r obtenues avec le Dichlorométhane avec et sans liquide ionique

S	$C_{ph/eau}^0$	$C_{ph/SO}$	$C_{ph/SA}^R$	K	r (%)
DCM S. LI	65	33,69	31,31	1,076	51,8
DCM A. LI	65	33,83	31,17	1,085	52,0

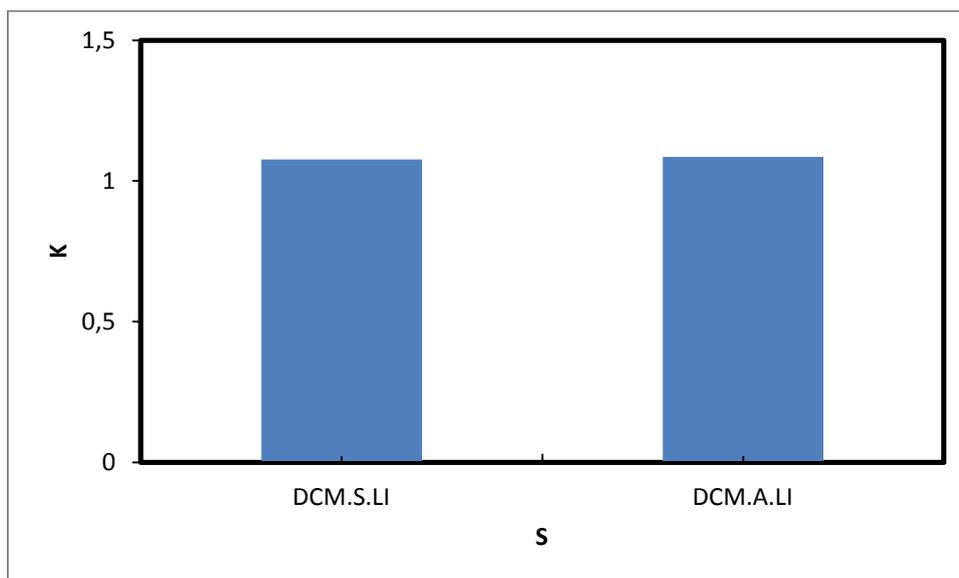


Figure 28: K en fonction de DCM.S.LI et DCM.A.LI

D'après les résultats représentés sur la figure 28, on observe que le liquide ionique a une légère influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol, et La valeur optimale donnant le meilleur k est à 1,085.

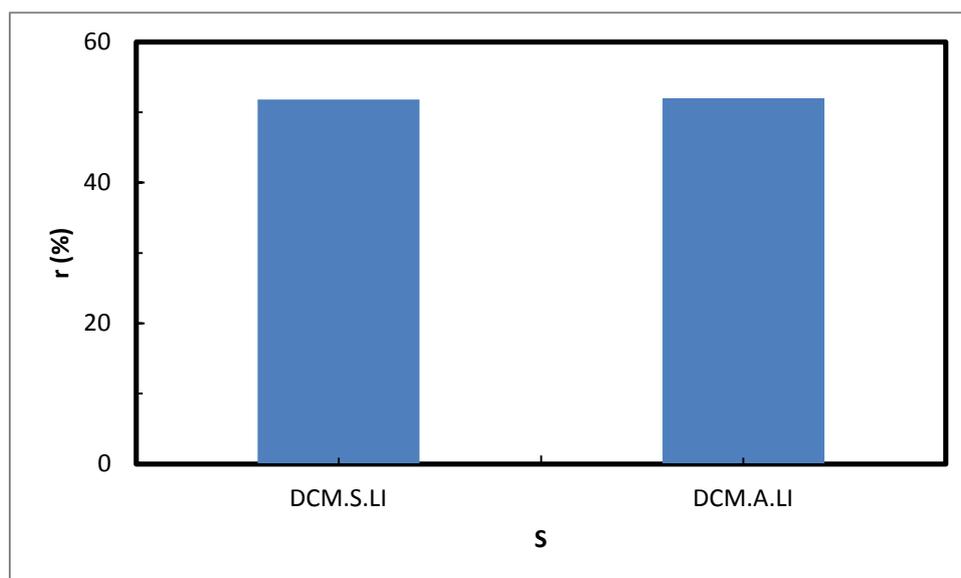


Figure 29: le rendement en fonction de DCM.S.LI et DCM.A.LI

D'après les résultats représentés sur la figure 29, on observe que le liquide ionique a une légère influence sur l'extraction liquide- liquide du phénol, et La valeur optimale donnant le meilleur r est à 52%.

Remarque

Avec les liquides ioniques on a une légère augmentation de 0,02 % d'extraction de phénol.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail une étude est réalisée sur l'extraction du phénol qui est un composé aromatique du milieu aqueux avec la technique d'extraction liquide-liquide en utilisant trois solvants organiques différents, le Dichlorométhane, le 1,2-Dichloroethane et l'Octanol-1.

Cette étude est menée en fonction de la variation des paramètres suivants:

- 1/ La température
- 2/ Le pH
- 3/ En présence d'un liquide ionique hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [Emim][PF₆]

La première partie d'extraction réalisée à 20 °C avec les trois solvants montre que le rendement le plus élevé est obtenu avec l'Octanol-1 puis le 1,2-Dichloroethane et en dernier le Dichlorométhane ($r_{\text{Ph/OCT}} > r_{\text{Ph/1,2DCE}} > r_{\text{Ph/DCM}}$).

L'étude en fonction de la température réalisée à 20 °C et à 25 °C, montre que le taux d'extraction du phénol augmente avec l'augmentation de la température pour l'Octanol-1 et le 1,2-Dichloroethane et que l'augmentation du rendement est de l'ordre de 5 %. Cette augmentation du rendement est due certainement à la diminution de la viscosité des deux solvants engendrée par l'élévation de la température qui rend le contact entre les molécules du solvant et celles du phénol plus important. Par contre pour le Dichlorométhane on a enregistré une diminution du rendement de l'ordre de 3 %, ceci est dû probablement à la vaporisation de ce dernier qui possède une tension de vapeur de 47,4 kPa, relativement plus importante par rapport à celle de 1,2-Dichloroethane qui est de 8,7 kPa et celle de l'Octanol-1 qui est de 3,2 Pa.

L'étude en fonction du pH réalisée à pH acide (pH=4), pH neutre (pH=6) et pH basique (pH=8), montre que l'extraction la plus élevée est obtenue pour le Dichlorométhane et 1,2-Dichloroethane à pH neutre et pour l'Octanol-1 à pH basique.

L'étude réalisée en fonction de l'introduction du liquide ionique [Emim][PF₆] dans le solvant Dichlorométhane qui a enregistré un rendement le plus faible par rapport aux deux autres solvants a montré une légère augmentation du rendement qui est de l'ordre 0,2 % pour une quantité de 6 mg du Liquide ionique. Ce résultat est très important car il nous ouvre des

perspectives d'approfondissement de cette partie en jouant sur la longueur de la chaîne alkyl et de la nature de l'anion du liquide ionique.

En conclusion dans tous les cas la meilleure extraction est obtenue avec l'Octanol-1, ceci été prévisible à cause la forte liaison hydrogène qui se forme entre l'Octanol-1 et le phénol.

Enfin ce travail nous a permis d'enrichir nos connaissances sur l'extraction liquide-liquide et l'importance des facteurs tels que la température, le pH et le liquide ionique sur l'optimisation de l'extraction.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Faurie, C., Ecologie approche scientifique et pratique, 5^{ème} édition, ed. Tec et Doc, Paris France (2003).
- [2] Castany, G., Principe et méthodes de l'hydrogéologie, ed. Dunod (1982).
- [3] Massard, G., histoire de la pollution industrielle, ed. Ehess, France (2010).
- [4] Claus, B., Robert, P., Chimie de l'environnement (air, eau, sols, déchets), ed. De boeck, Paris (2004).
- [5] Mouvier, G., la pollution atmosphérique, ed. Flammarion, paris (1994).
- [6] Crini, G., Badot, P. M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (2007).
- [7] Ayral, C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse (2009).
- [8] El Azzi, D., transfert de polluants organiques et inorganiques dans les hydro-systèmes en période de crue : interaction avec les matières en suspension et la matière organique, thèse DE doctorat, Université Toulouse (III) (2012).
- [9] Emilian, K., Traitement de pollution industrielle (Eau, Air, déchets, sol, boues), ed. Dunod (2004).
- [10] Zawlotzki, E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, thèse de doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004).
- [11] Perrin, R., Sharff, JP., Chimie industrielle polluant, ed. Masson, Paris (1999).
- [12] Leybros, J., Extraction solide-liquide, Aspets théorique, technique de l'ingénieur (traité génie de procédé), J2780.
- [13] Outil, N., Etude Experimentale et modélisation d'une colonne d'extraction, thèse de doctorat en science en génie des procédés, Université de Saïda (2015).

Références bibliographiques

- [14] Moamer, E., purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur A disques tournants, thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Rouen (2011).
- [15] Messikh, N., Application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol, thèse de doctorat en génie des procédés, Université Badji Mokhtar-Annaba (2008).
- [16] Bouraqadi, A., Extraction par solvant : étude et modélisation du système tributylphosphate-acides monocarboxyliques, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006).
- [17] Bégin, D., Gerin, M., Chap.2: Utilisation et aspects physico-chimique, Solvants industriels, les grandes familles de solvants organiques, ed. Masson (2002).
- [18] Brahim, G., les liquides ioniques et le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn (II), Cd (II) et Hg (II), thèse doctorat d'état, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen (2014).
- [19] Cicoella, A., Les composés organiques volatils (cov) Définition, classification et propriétés, ed. Elsevier Masson (2008).
- [20] Jimmy, I., Humphrey, G., Keller, E., Procédés de séparation, techniques, sélection dimensionnement, ed. Dunod (2001).
- [21] Fourest, E., étude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industriels en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble, France (1993).